

**[5]Radialen - erste Hinweise auf die Bildung eines  
hochreaktiven Kohlenwasserstoffes**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr.rer.nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von  
André Stefan Kelch  
aus Helmstedt

1. Referent: Prof. Dr. Henning Hopf

2. Referent: Prof. Dr. Sabine Laschat

eingereicht am: 22. November 2001

mündliche Prüfung (Disputation) am: 22. Februar 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1996 bis Dezember 2000 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. H. HOPF angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. HOPF danke ich für den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung dieses Themas sowie für die stete Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Promotionszeit.

Des weiteren danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnen möchte ich:

Herrn Prof. Dr. W. E. BILLUPS, Rice University, Houston, Texas, für die sehr freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis während meines Forschungsaufenthaltes.

Herrn Dr. RAJESH K. SAINI und Herrn Dipl. Chem. VLADISLAV A. LITOSH, Rice University, Houston, Texas, für ihr großes zeitliches Engagement bei der Durchführung von Eliminierungsexperimenten.

Herrn Dr. LAWRENCE B. ALEMANY, Rice University, Houston, Texas für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Frau Dr. I. DIX für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau P. HOLBA-SCHULZ für die Aufnahme der zahlreichen hochaufgelösten NMR-Spektren.

Frau D. DÖRING, Herrn Dr. H.-M. SCHIEBEL sowie Herrn Dr. U. PAPKE für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. L. WITTE für die Anfertigung zahlreicher GC/MS-Analysen.

Frau K. KADHIM, Frau I. KNUST und Frau R. SABROTZKY für die Aufnahmen der IR- bzw. UV/Vis-Spektren.

Meinen Laborkollegen und den Mitarbeitern des Arbeitskreises Hopf für das angenehme Arbeitsklima.

Dem Land Niedersachsen danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit.

Dem Förderverein der Freunde des Instituts für Organische Chemie an der Technischen Universität Braunschweig e. V. danke ich für die Übernahme der Reisekosten des Forschungsaufenthalts bei Prof. W. E. BILLUPS.

*Meinen Eltern und Elena*

*In memoriam Liesbeth Kelch*

# Inhaltsverzeichnis

## 1. Einleitung

1.1 Was sind Radialene? .....	1
1.2 Das [5]Radialen ( <b>4</b> ) und seine Derivate .....	3
1.3 Synthesen der Stammverbindungen der Radialene .....	6
1.4 Synthesen von substituierten Radialenen .....	8
1.5 Möglichkeiten zur Darstellung von [5]Radialens ( <b>4</b> ) .....	11
1.6 Bisherige Arbeiten zur Synthese von [5]Radialen ( <b>4</b> ) .....	12

## 2. Ergebnisse

2.1 Synthese von [4]Radialen ( <b>3</b> ) .....	14
2.2 Synthese von [5]Radialen ( <b>4</b> ) .....	17
2.2.1 <i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43a</b> ) .....	17
2.2.2 <i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)cyclopentan ( <b>68a</b> ) .....	20
2.2.3 <i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48a</b> ) .....	26
2.2.4 <i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43c</b> ) .....	27
2.2.5 <i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)cyclopentan ( <b>68b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)cyclopentan ( <b>68c</b> ) .....	35
2.2.6 <i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48c</b> ) .....	38
2.2.7 [5]Radialen ( <b>4</b> ) aus <b>68b</b> bzw. <b>68c</b> durch 1,2-Dehydrobromierung .....	39
2.2.8 Tris( <i>exo</i> -methylen)cyclopentan <b>95</b> .....	47
2.2.9 [5]Radialen ( <b>4</b> ) durch Esterpyrolyse aus <b>48a-c</b> .....	48
2.3 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen .....	50
2.3.1 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach IYODA .....	50
2.3.2 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach ODA. ....	52
2.4 Zusammenfassung und Ausblick .....	54

## 3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitstechniken .....	57
3.2 Beschreibung der Versuche .....	59
3.2.1 Synthese des [4]Radialens ( <b>3</b> ) .....	59

3.2.1.1	<i>cis,trans,cis</i> -1,2,3,4-Cyclobutantetracarbonsäuremethylester ( <b>53</b> )	59
3.2.1.2	<i>cis,trans,cis</i> -1,2,3,4-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclobutan ( <b>56</b> )	61
3.2.1.3	<i>cis,trans,cis</i> -1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)cyclobutan ( <b>57</b> )	61
3.2.1.4	[4]Radialen ( <b>3</b> )	62
3.2.2	<i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43a</b> )	63
3.2.2.1	Cyclopentadienyl-thallium ( <b>60</b> )	63
3.2.2.2	Benzylchlormethylether ( <b>62</b> )	63
3.2.2.3	5-Benzyloxymethyl-1,3-cyclopentadien ( <b>63</b> )	64
3.2.2.4	10-Benzyloxymethyl-4-oxa-tricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dec-8-en-3,5-dion ( <b>64</b> )	65
3.2.2.5	7-Benzyloxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester ( <b>65</b> )	66
3.2.2.6	Ozonolyse des Esters <b>65</b>	67
3.2.2.7	Reduktion des Ozonids <b>67</b> zum Tetraol <b>68</b>	68
3.2.2.8	<i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43a</b> )	69
3.2.2.9	<i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(tetrahydropyranylhydroxymethyl)-cyclopentan ( <b>71a</b> )	70
3.2.3	<i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43a</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43c</b> )	71
3.2.3.1	1,1,2,3,4,5,6,7-Octa(methoxycarbonyl)-3,5-cycloheptadien ( <b>76a</b> ) und 1,1,2,3,4,5,6,7-Octa(methoxycarbonyl)-4,6-cycloheptadien ( <b>76b</b> )	71
3.2.3.2	1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien ( <b>86</b> )	73
3.2.3.3	<i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan ( <b>87b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan ( <b>87c</b> )	75
3.2.3.4	<i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan ( <b>43c</b> )	76
3.2.3.5	<i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(tetrahydropyranylhydroxymethyl)-cyclopentan ( <b>71b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(tetrahydropyranylhydroxymethyl)cyclopentan ( <b>71c</b> )	78
3.2.4	Versuche zur Synthese von <i>cis,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)-cyclopentan ( <b>69a</b> )	79
3.2.4.1	Bromierung von <b>43a</b> mit PPh <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> in CCl <sub>4</sub> – Synthese von <b>70</b>	79
3.2.4.2	Bromierung von <b>71a</b> mit PPh <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> in CCl <sub>4</sub>	82
3.2.4.3	Bromierung von <b>43a</b> mit PBr <sub>3</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	82

3.2.4.4	Bromierung von <b>43a</b> mit PBr <sub>3</sub> in DMF	83
3.2.4.5	Bromierung von <b>43a</b> mit HBr	83
3.2.4.6	Bromierung von <b>43a</b> mit Thionylbromid	84
3.2.4.7	Bromierung von <b>43a</b> mit Tetrabrommethan/Triphenylphosphin	84
3.2.5	1,2,3,4,5-Pentakis(bromomethyl)cyclopentane <b>69b</b> und <b>69c</b>	85
3.2.5.1	Bromierung des Gemisches von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit PPh <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> in CCl <sub>4</sub> – Synthese von <b>69b</b> und <b>69c</b>	85
3.2.5.2	Bromierung des Gemisches der THP-Ether <b>71b</b> und <b>71c</b> mit PPh <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – Synthese von <b>69b</b> und <b>69c</b>	86
3.2.5.3	Bromierung des Gemisches von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit PBr <sub>3</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	87
3.2.5.4	Bromierung des Gemisches von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit HBr	87
3.2.5.5	Bromierung des Gemisches von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit PBr <sub>3</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	87
3.2.5.6	Bromierung des Gemisches von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit CBr <sub>4</sub> /PPh <sub>3</sub>	88
3.2.6	Versuche zur Synthese der 1,2,3,4,5-Pentakis(halogenmethyl)cyclopentane <b>72a-c</b> und <b>73a-c</b>	88
3.2.6.1	Reaktion von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit Thionylchlorid in Pyridin	88
3.2.6.2	Reaktion von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit Thionylchlorid in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	89
3.2.6.3	Reaktion von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit PCl <sub>3</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	89
3.2.6.4	Reaktion von <b>43b</b> und <b>43c</b> mit rotem Phosphor/I <sub>2</sub>	90
3.2.7	1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentane <b>48a-c</b>	91
3.2.7.1	<i>cis,cis,cis,cis</i> ,-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48a</b> )	91
3.2.7.2	<i>trans,cis,cis,cis</i> ,-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48b</b> ) und <i>cis,trans,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48c</b> )	92
3.2.7.3	<i>cis,cis,cis,cis</i> ,-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan ( <b>48a</b> ) durch DMAP-Katalyse	94
3.2.8	Versuche zur Synthese der Pentaxanthogenate <b>49a-c</b>	94
3.2.8.1	Methode von WHITMORE	94
3.2.8.2	Methode von WYNBERG	95
3.2.9	Versuche zur Synthese des [5]Radialens ( <b>4</b> ) durch Dehydrobromierung	95
3.2.9.1	Dehydrobromierung des Gemischs von <b>69b</b> und <b>69c</b> mit NaOEt	95
3.2.9.2	Dehydrobromierung des Gemischs von <b>69b</b> und <b>69c</b> mit KOH	96
3.2.9.3	Dehydrobromierung des Gemischs von <b>69b</b> und <b>69c</b> mit KO <sup>t</sup> Bu (an Chromosorb W adsorbiert)	96



3.2.9.4	Dehydrobromierung des Gemischs von <b>69b</b> und <b>69c</b> mit KOtBu in DMSO . .	97
3.2.9.5	Dehydrobromierung des Gemischs von <b>69b</b> und <b>69c</b> mit KOtBu in THF . . .	98
3.2.9.6	Dehydrobromierung des Gemischs von <b>69b</b> und <b>69c</b> mit KOtBu in d <sub>6</sub> -DMSO . . . . .	99
3.2.9.7	Dehydrobromierung von <b>70</b> mit KOtBu in d <sub>6</sub> -DMSO . . . . .	100
3.2.10	Versuche zur Synthese des [5]Radialens ( <b>4</b> ) durch Acetatpyrolyse . . . . .	101
3.2.10.1	Acetatpyrolyse von <b>48a-c</b> . . . . .	101
3.2.10.2	Reaktion der Pyrolyseprodukte mit <b>74</b> . . . . .	103
3.2.11	Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach IYODA . . . . .	104
3.2.11.1	1,1-Dibrom-2-methylprop-1-en ( <b>13</b> ) . . . . .	104
3.2.11.2	1,1-Dibrommethylencyclopentan ( <b>99</b> ) . . . . .	104
3.2.11.3	1,1-Dibrommethylencyclohexan ( <b>100</b> ) . . . . .	105
3.2.11.4	Decamethyl[5]radialen ( <b>15</b> ) . . . . .	106
3.2.11.5	Versuchte Cyclopentamerisierung von <b>99</b> . . . . .	107
3.2.11.6	Versuchte Cyclopentamerisierung von <b>100</b> . . . . .	107
3.2.12	Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach ODA . . . . .	108
3.2.12.1	Versuchte Synthese von Decaphenyl[5]radialen ( <b>110</b> ) . . . . .	108
3.2.12.2	4,4'-Diioddiphenylmethan ( <b>111</b> ) . . . . .	108
3.2.12.3	Versuchte Synthese von Deca(4-iodphenyl)[5]radialen ( <b>112</b> ) . . . . .	109
3.2.12.4	Versuchte Synthese von <b>110</b> durch Deiodierung von Versuch 3.2.12.3 . . . .	110
4.	Anhang . . . . .	111
4.1	Röntgenstrukturdaten . . . . .	111
4.1.1	<i>cis,trans,cis</i> -Tetrakis(brommethyl)cyclobutan ( <b>57</b> ) . . . . .	111
4.1.2	1,1,2,3,4,5,6,7-Octakis(methoxycarbonyl)-3,5-cycloheptan ( <b>76a</b> ) . . . . .	113
4.1.3	<i>trans,cis,cis,cis</i> -1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan ( <b>87b</b> ). . . . .	116
4.1.4	4,5,6-Tris(brommethyl)hexahydro-cyclopenta[ <i>c</i> ]furan ( <b>70</b> ) . . . . .	118
4.2	NMR-Daten . . . . .	121
4.2.1	<sup>1</sup> H NMR-Spektrum von [4]Radialen ( <b>3</b> ) (400.1 MHz, d <sub>8</sub> -THF) . . . . .	121
4.2.2	<sup>13</sup> C NMR-Spektrum von [4]Radialen ( <b>3</b> ) (100.6 MHz, d <sub>8</sub> -THF) . . . . .	121
4.2.3	<sup>1</sup> H NMR-Spektrum aus Versuch 3.2.9.4 (400.1 MHz, d <sub>8</sub> -THF) . . . . .	122
4.2.4	<sup>13</sup> C NMR-Spektrum aus Versuch 3.2.9.4 (100.6 MHz, d <sub>8</sub> -THF) . . . . .	122
4.2.5	<sup>1</sup> H NMR-Spektren aus Versuch 3.2.9.7 (400.1 MHz, d <sub>6</sub> -DMSO) . . . . .	123

4.2.6 $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum aus Versuch 3.2.9.7 (400.1 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) .....	124
4.3 GC MS-Daten .....	125
4.3.1 GC MS-Daten der Pyrolyse bei 720 °C .....	125
5. Literaturverzeichnis .....	126

# 1 Einleitung

## 1.1 Was sind Radialene?

Radialene<sup>[1]</sup> sind eine relativ junge Verbindungsklasse, deren erster Vertreter das 1961 von HOPFF synthetisierte all-(*E*)-7,8,9,10,11,12-Hexamethyl[6]radialen (**1**, Abb. 1) ist.<sup>[2]</sup>

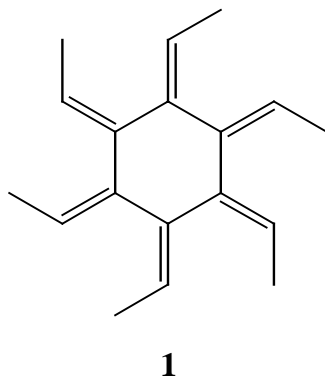


Abb. 1: all-(*E*)-7,8,9,10,11,12-Hexamethyl[6]radialen (**1**)

Es handelt sich dabei um alicyclische Verbindungen, bei denen jedes Ringatom  $sp^2$ -hybridisiert ist und eine semicyclische<sup>[3]</sup> (in der älteren Literatur noch häufig als exocyclisch bezeichnete) C–C-Doppelbindung trägt.

Die Bezeichnung der Stammverbindungen als  $[n]$ Radialene geht auf PLATT und HEILBRONNER<sup>[4]</sup> zurück, wobei mit  $n \geq 3$  sowohl die Ringgröße als auch die Anzahl der vorhandenen C–C-Doppelbindungen angegeben wird. Daraus folgt für die Radialene **2-5** die allgemeine Summenformel  $C_nH_n$ . Es handelt sich dabei um Moleküle mit durchgehender cyclischer Anordnung kreuzkonjugierter  $\pi$ -Elektronensysteme, womit sie als „kurzgeschlossene“ Variante der Dendralene<sup>[5]</sup> angesehen werden können (Abb. 2).

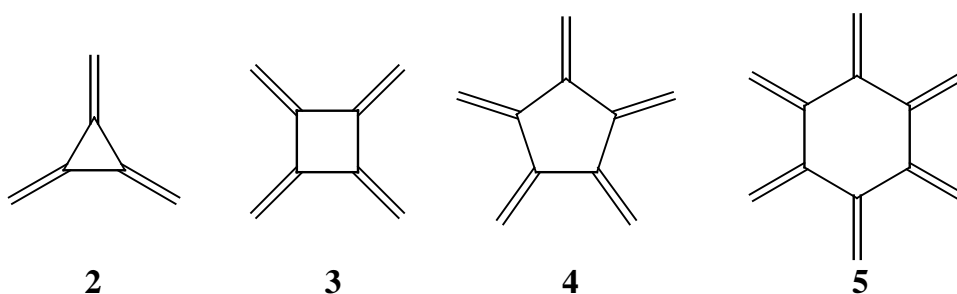


Abb. 2: Die Stammverbindungen: [3]-, [4]-, [5]- und [6]Radialen (**2-5**)

Diese einfachen Regeln sind im Verlauf der letzten Jahrzehnte weiter ausgedehnt worden, so daß auch Moleküle mit einer mehr oder minder ausgeprägten strukturellen und topologischen Ähnlichkeit häufig als Radialene bezeichnet werden. Als Beispiele hierfür gelten das postulierte Naphtharadialen (**6**),<sup>[6]</sup> das zwar nur  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome aufweist, jedoch nicht ausschließlich semicyclische Methylengruppen, sowie das Furano- (**7**)<sup>[7,8]</sup> und das Thiophenoradialen (**8**),<sup>[9]</sup> welche zwar die maximal mögliche Anzahl an semicyclische C–C-Doppelbindungen besitzen, bei denen aber die cyclische Anordnung durch das Heteroatom unterbrochen wird (Abb. 3). Daher ist bei der heute gebräuchlichen Definition die Erweiterung gemacht worden, auch diese Verbindungen als Radialene zu bezeichnen, welche die maximal mögliche Anzahl an C–C-Doppelbindungen tragen.

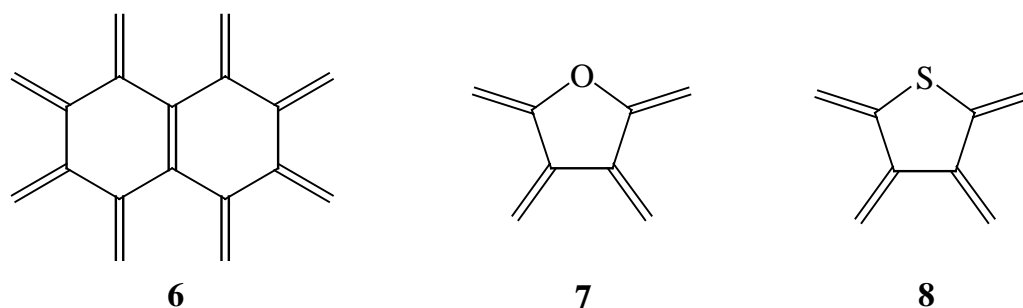
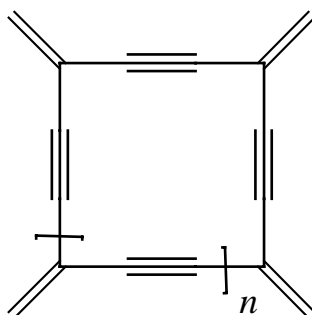


Abb. 3: Naphtharadialen (**6**), Furanoradialen (**7**) und Thiophenoradialen (**8**)

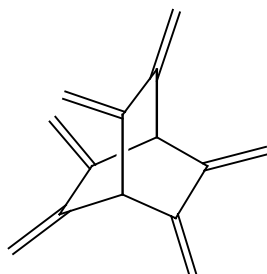
Eine weitere interessante Verbindungsklasse fällt unter diese erweiterte Definition, die von DIEDERICH entwickelten „explodierten“ Radialene (Abb. 4). Dabei handelt es sich um cyclische Verbindungen, bei denen die Ringgröße nicht durch zusätzliche semicyclische C–C-Doppelbindungen sondern durch andere  $\pi$ -Spacer (z. B. C–C-Dreifachbindungen, siehe Verbindung **9**) erweitert wird.<sup>[10]</sup>



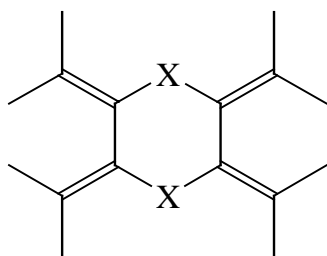
**9**

Abb. 4: Die Stammverbindung **9** der „explodierten“ Radialene

Ein Verwandter der Radialene ist die erst kürzlich synthetisierte Verbindung **10**,<sup>[11]</sup> die von HART auch als Bicyclo[*l.m.n*]radialen bezeichnet worden ist (Abb. 5). Diese Bezeichnung ist jedoch im Sinne der oben genannten Definition unzutreffend (die Verbindung enthält zwar die maximal mögliche Anzahl an C–C-Doppelbindungen, jedoch ist keine Kreuzkonjugation mehr vorhanden), so daß VOGEL für diese Verbindung den Namen Hericen geprägt hat.<sup>[12]</sup>

**10**Abb. 5: [2.2.2]Hericen (**10**)

In diesem Zusammenhang sollen auch noch Verbindungen des Typs **11**<sup>[13,14,15]</sup> und **12**<sup>[16]</sup> kurz erwähnt werden, da sie in der Literatur gleichfalls häufig als Radialene bezeichnet werden, obwohl ihnen das Merkmal der Kreuzkonjugation fehlt (Abb. 6). Nur den borhaltigen Verbindungen kann dabei aufgrund des Doppelbindungscharakters der B–N-Bindung eine gewisse Ähnlichkeit mit echten Radialenen zugestanden werden.

**11**

X = SiHR, SnMe<sub>2</sub>, B<sup>t</sup>Bu

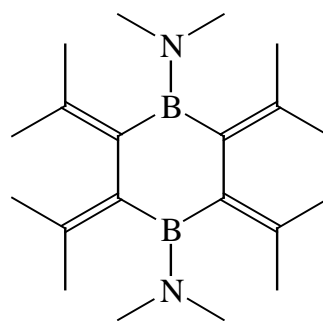
**12**

Abb. 6: Polyalkylidenheterocyclen als „Heteroradialene“.

## 1.2 Das [5]Radialen (**4**) und seine Derivate

Unter den Stammsystemen der Radialene **2-5** ist [5]Radialen (**4**) bisher als einziges noch nicht beschrieben worden, vor allen Dingen scheiterten die verschiedenen Syntheseveruche immer an

der Unzugänglichkeit geeigneter Vorstufen für die entscheidende  $\beta$ -Eliminierung. Als erstes Derivat von **4** wurde von IYODA 1986 Decamethyl[5]radialen (**15**) erhalten,<sup>[17]</sup> welches durch Metallierung von 1,1-Dibrom-2-methylpropen (**13**) mit *n*-Butyllithium, anschließender Ummetallierung durch Cu-Salze und nachfolgender thermischer Zersetzung des entstehenden Cu-Carbenoids in mäßigen Ausbeuten (max. 32 %) hergestellt werden kann (Abb. 7). Als Nebenprodukte fallen bei dieser Reaktion in größeren Mengen Octamethyl[4]radialen (**14**) sowie Tetramethylbutatrien (**16**) an.

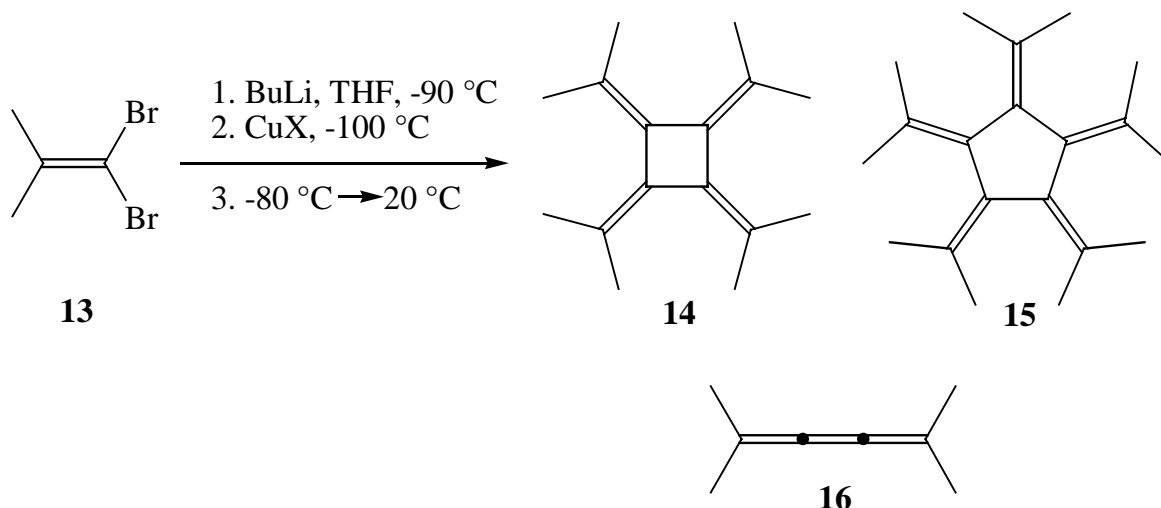


Abb. 7: Kupfercarbenoid-Weg zu Decamethyl[5]radialen (**15**)

Als einziges weiteres Derivat wurde von VOLLHARDT 1996<sup>[18]</sup> ein Metallkomplex **18** des Penta(cyclopentadienyliden)cyclopentans (**17**) in einer "bemerkenswert einfachen und potentiell allgemein anwendbaren Palladium-katalysierten Reaktion" synthetisiert (Abb. 8). Der Metallkomplex liegt als Pentaanion vor, der damit aber kein Radialen mehr ist, da zwar alle Ringatome  $sp^2$ -hybridisiert sind, diese jedoch keine Doppelbindungen mehr tragen.

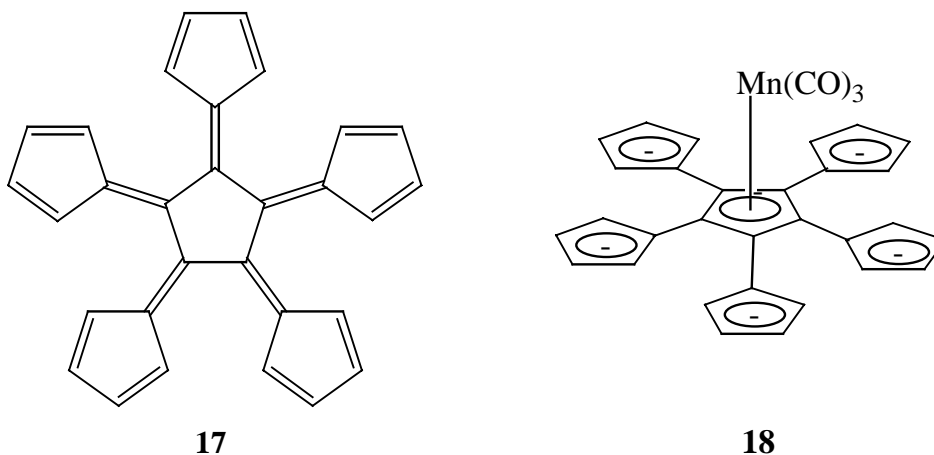


Abb. 8: Das Radialen **17** und das Pentaanion **18**

Weitere reine Kohlenwasserstoffderivate sind bisher nicht bekannt geworden, jedoch kann man das Corannulen (**19**)<sup>[19]</sup> als ein benzoanalogenes [5]Radialen und das 1985 erstmals synthetisierte Buckminsterfulleren (**20**)<sup>[20]</sup> als ein Hexamer des [5]Radialens auffassen (Abb. 9).

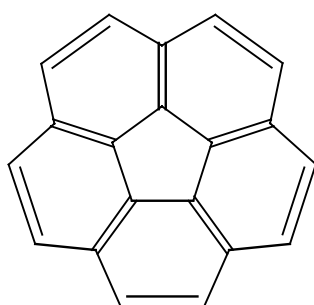
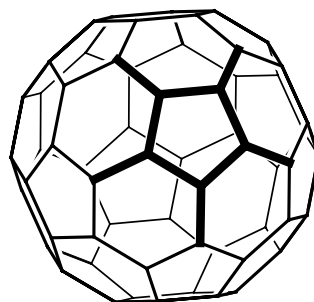
**19****20**

Abb. 9: Corannulen (**19**) und Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ , **20**)

Außerdem ist es der Gruppe um SUGIMOTO und YOSHIDA seit 1988 gelungen, Schwefel-substituierte [5]Radialene **21-23** (Abb. 10) herzustellen, die interessante elektrochemische Eigenschaften besitzen<sup>[21]</sup>.

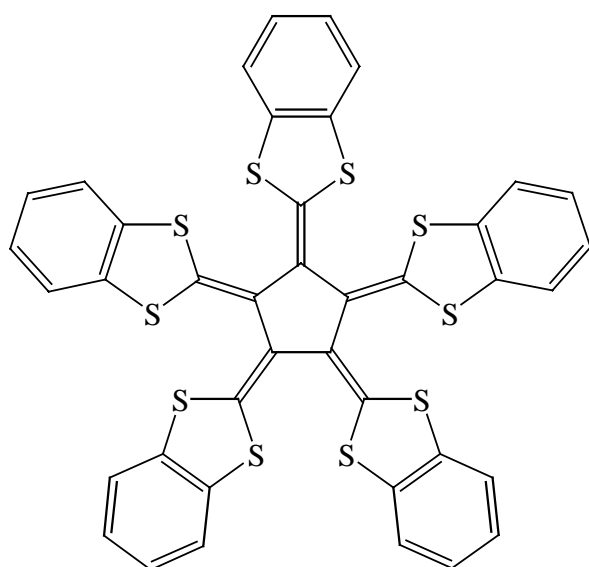
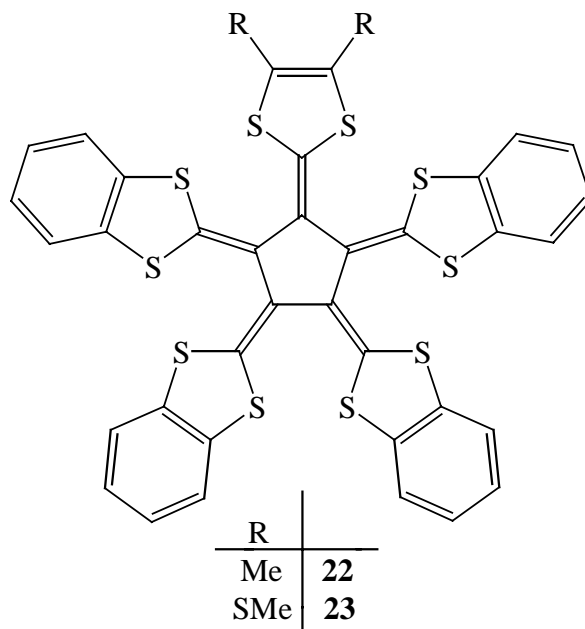
**21**

Abb. 10: Schwefel-substituierte [5]Radialene (**21 - 23**)

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Vorstufen für **4** zu synthetisieren und diese dann den in der Literatur erprobten Eliminierungsreaktionen (siehe Kap. 1.3 und 1.4) zu unterziehen.

Außerdem galt es, bei Versagen dieser Reaktionen, neue Wege zu finden, um das Ziel der [5]Radialen-Synthese zu erreichen.

Um die schließlich durchgeführten Reaktionen realistisch einschätzen zu können, ist es daher sinnvoll, die bereits bekannten Synthesen der Radialene **2**, **3** und **5** (sowie ihrer Derivate) genauer zu betrachten. Das soll in den beiden folgenden Kapiteln geschehen.

### 1.3 Synthesen der Stammverbindungen der Radialene

[3]Radialen (**2**) kann durch  $\beta$ -Eliminierung aus geeignet substituierten Cyclopropanen gewonnen werden. Eliminierungen ausgehend von Dibromid **24**,<sup>[22]</sup> Tetraammoniumsalz **25**,<sup>[23]</sup> sowie von Triiodid **26**<sup>[24]</sup> bzw. Tribromid **27**<sup>[25]</sup> führen in schlechten bis mäßigen Ausbeuten (max. 47 %) zu **2** (Abb. 11). Bei allen Reaktionen handelt es sich um Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen (140-170 °C), wobei die entstehenden Produkte in einer Kühlfalle gesammelt werden müssen, um Polymerisation zu vermeiden.

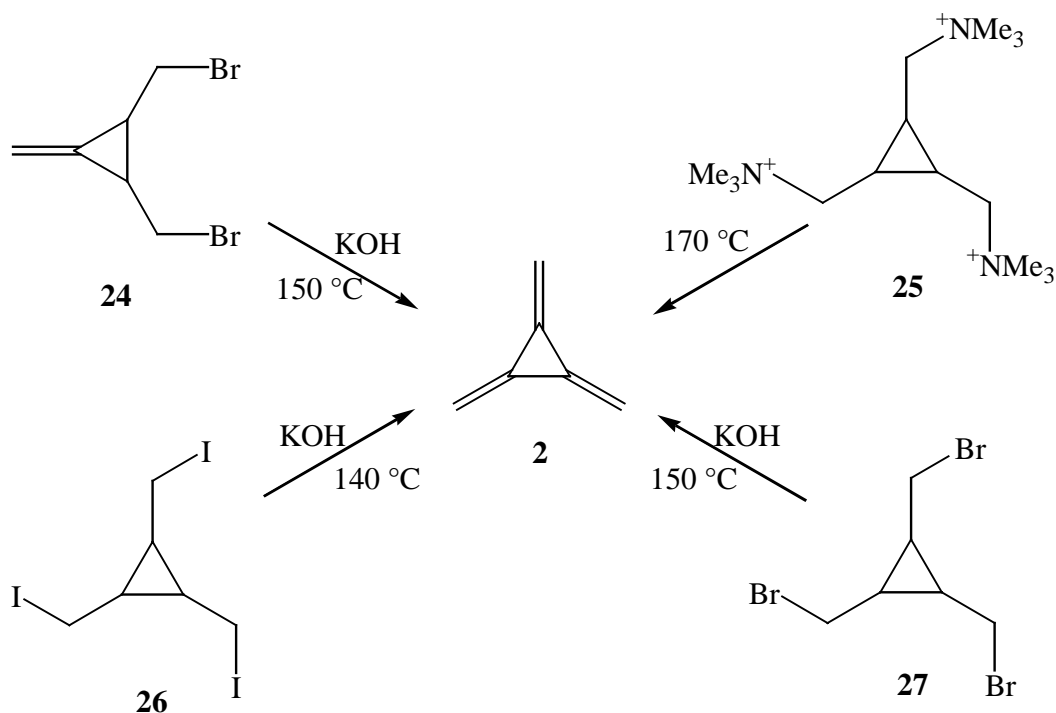


Abb. 11: Erfolgreiche Routen zu [3]Radialen (**2**)

All diesen Reaktionen ist gemein, das sie 3 (bzw. 2) 1,2-Eliminierungen als letzte Syntheseschritte beinhalten, wobei die Ausbeuten mit steigender Zahl der Eliminierungsschritte geringer werden. In allen Fällen ist der Dreiring vorher aufgebaut worden.



Das [4]Radialen (**3**) repräsentiert das am einfachsten herzustellende und somit am besten untersuchte Stammsystem (Abb. 12). Es wurde erstmals 1962 von GRIFFIN und PETERSON durch COPE-Eliminierung<sup>[26,27]</sup> des Tetraaminoxides **28a** synthetisiert. Weitere wichtige Synthesewege sind der HOFMANN-Abbau<sup>[27]</sup> des Tetraammoniumsalzes **28b** sowie die Dehydrobromierung des Tetrabromids **29**<sup>[27,28]</sup> durch Alkalihydroxide. Die erste synthetisch nutzbare Reaktion wurde 1980 von HOPF und TRABERT mit der 1,4-Dechlorierung des Dichlorids **30** mittels Zink entdeckt.<sup>[29]</sup> Diese Reaktion vermeidet die Nachteile der vorhergehenden Synthesen (vier Eliminierungsschritte für die Ausgangsstoffe **28a**, **28b** und **29**) und liefert das [4]Radialen (**3**) in 77 % Ausbeute. Als weitere Möglichkeit wurde schließlich 1981 die doppelte Retro-DIELS–ALDER-Reaktion von **31** gefunden, welcher jedoch aufgrund der aufwendigen Synthese von **31** keine große Bedeutung beikommt.<sup>[30]</sup>

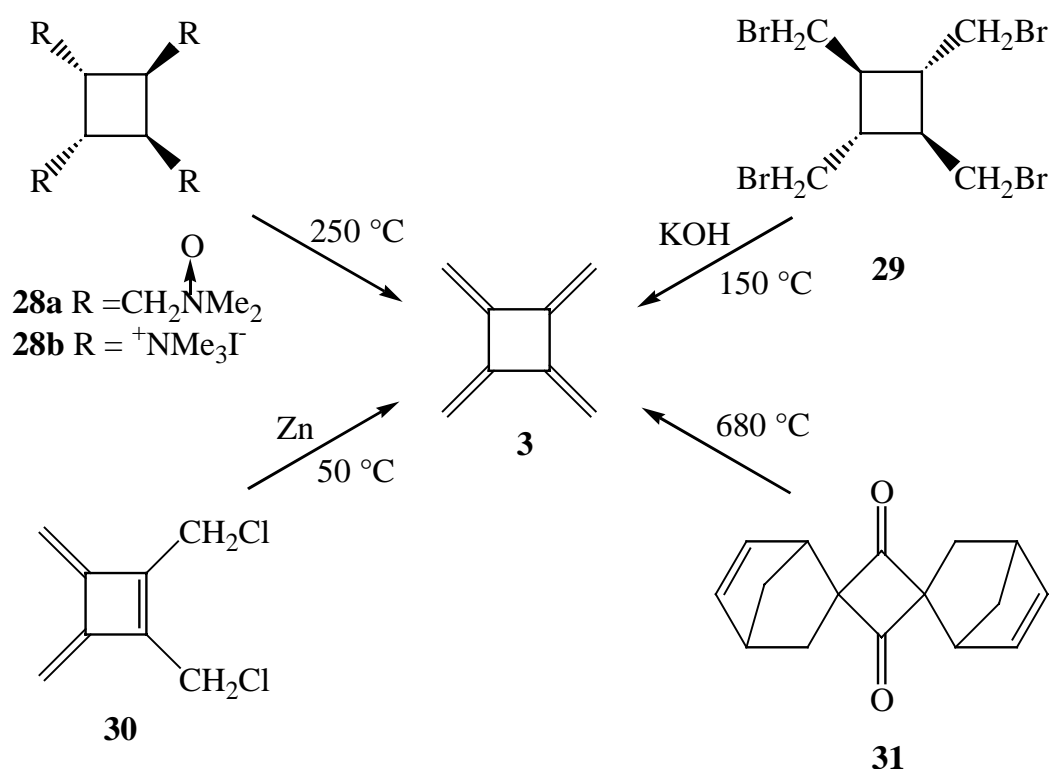


Abb. 12: Erfolgreiche Routen zu [4]Radialen (**3**)

Bei den Synthesen von **2** und **3** zeigen sich viele Parallelen, so wurden beide Radialene erstmals durch HOFMANN-Abbau hergestellt und sind i. A. durch 1,2-Dehydrohalogenierungen in stark verbesserten Ausbeuten zugänglich. Auch hier ist der Vierring in jedem Fall vorher aufgebaut worden.

Das [6]Radialen (**5**) ist das letzte in der Reihe der bekannten Stammsysteme und wurde 1977 erstmals von VOLLHARDT durch thermische Isomerisierung von 1,5,9-Cyclododecatriin (**32**) erhalten.<sup>[31]</sup> Schon ein Jahr darauf wurde von SCHIESS, HEITZMANN und BOEKELHEIDE mit der thermischen Dehydrochlorierung von 2,4,6-Tris(chlormethyl)mesitylen (**33**) eine Reaktion gefunden, die das [6]Radialen (**5**) in zufriedenstellenden Ausbeuten (ca. 50 %) liefert (Abb. 13).<sup>[32,33]</sup>

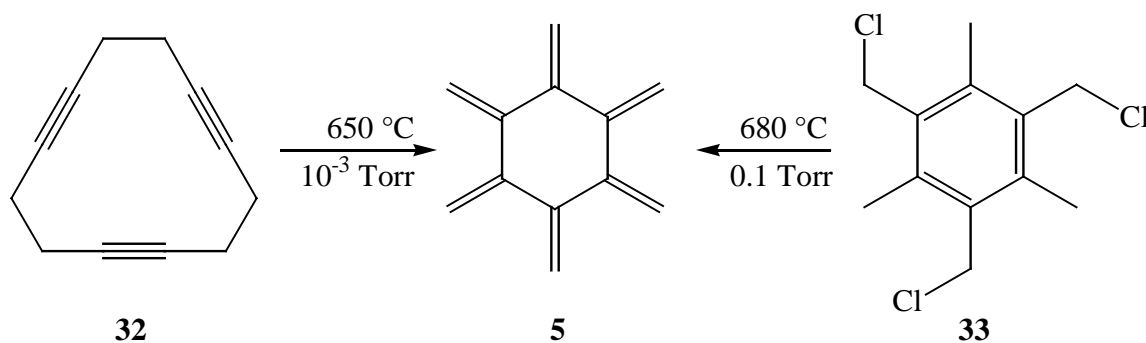


Abb. 13: Erfolgreiche Syntheserouten zu [6]Radialen (**5**)

Bei den Synthesen von **5** zeigt sich, daß die bei **2** und **3** erfolgreichen Syntheserouten (im wesentlichen 1,2-Eliminierungen) hier nicht zum Erfolg führen, sondern sich vielmehr zwei neue Wege (Isomerisierung und 1,4-Dehydrohalogenierung) als einzig gangbar erweisen, wobei als wesentliche Neuerung bei der Synthese nach VOLLHARDT der Aufbau des 6-Ringes und der C–C-Doppelbindungen gleichzeitig erfolgt.

## 1.4 Synthesen von substituierten Radialenen

In diesem Kapitel sollen kurz die wichtigsten Synthesen von substituierten Radialenen aufgezeigt werden, sofern sie sich von denen in Kapitel 1.3 genannten unterscheiden. Hierbei handelt es sich erstens um metall-katalysierte (meistens Ni) [2+2]Cyclodimerisierungen<sup>[34]</sup> von Cumulen **34**, die jedoch nur zu gradzahligen Radialenen führen können (Abb. 14). Im wesentlichen entstehen dabei substituierte [4]Radialene **35** (es wird jedoch auch von Cyclotrimerisierung berichtet<sup>[35]</sup>), weshalb diesen bei der Betrachtung der substituierten [5]Radialene keine Bedeutung zukommt.

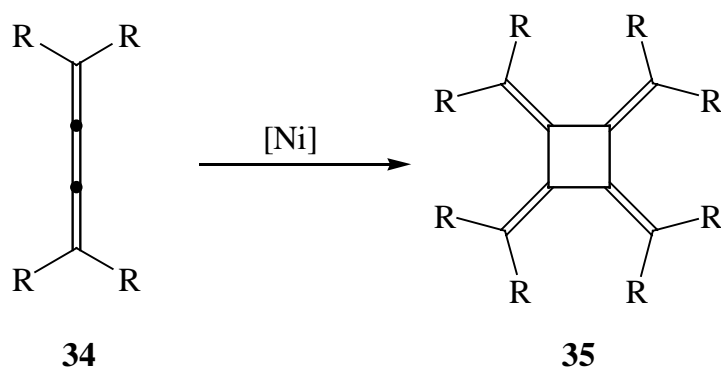


Abb. 14: Radialensynthese durch [2+2]Cyclodimerisierung von Cumulen

Als zweite weitaus flexiblere Methode zur Synthese von substituierten Radialenen hat sich die Oligomerisierung von Kupfercarbenoiden herausgestellt. Auf diesem Wege war es erstmalig möglich, ein Derivat des [5]Radialens herzustellen (siehe Kap. 1.2). Diese Methode liefert bei richtiger Auswahl des Katalysators 3-, 4-, 5- und 6-Ringe,<sup>[17,36]</sup> wobei die Ringgröße außer durch den Katalysator auch durch die Größe der Substituenten beeinflusst wird, da größere Substituenten kleinere Ringe bevorzugt bilden.

Für substituierte [3]Radialene bietet sich noch eine weitere Synthesemöglichkeit über das Tetrachlorcyclopropen (37) an. Durch Reaktion mit Anionen von aktivierten Methylenverbindungen (z. B. Malonester,<sup>[37]</sup> Bis(trimethylsilylethynyl)methan,<sup>[38]</sup> 4,4'-Dihalogen-diphenylmethane<sup>[39]</sup> 36, etc.) und nachfolgender Oxidation können so entsprechende Derivate 38 hergestellt werden (Abb. 15).

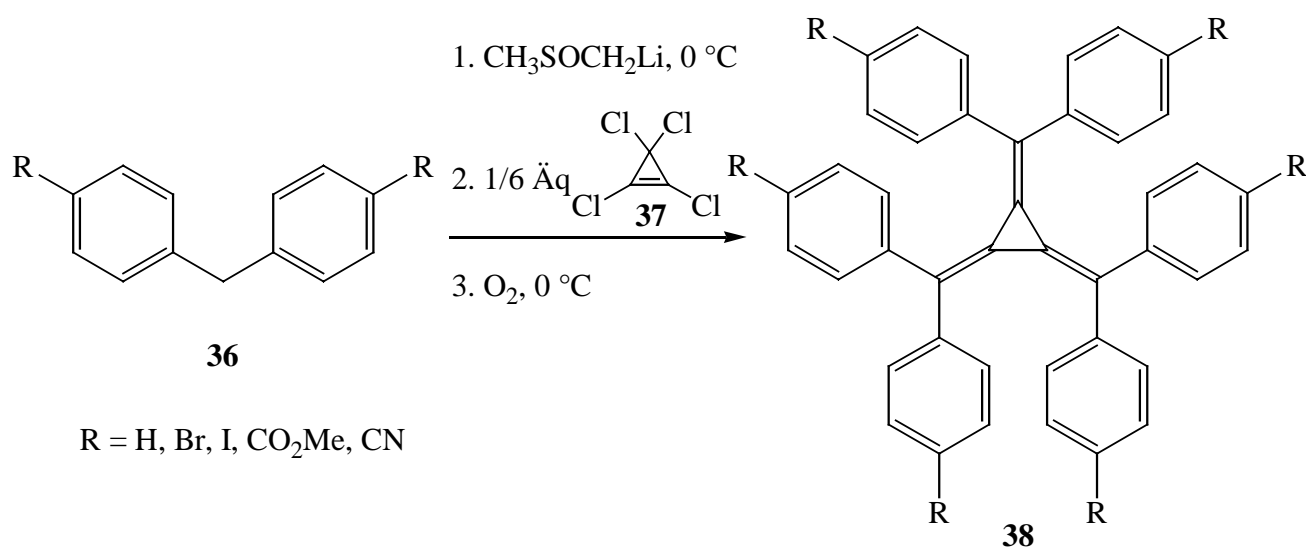


Abb. 15: Synthese von substituierten [3]Radialenen nach ODA<sup>[39]</sup>

Diese Methode eröffnet durch das Vinologieprinzip eine interessante Möglichkeit zur Synthese von substituierten [5]Radialenen. Bei Einsatz des vinylogen Hexachlorcyclopentadiens (**39**) unter den Reaktionsbedingungen von ODA sollte es möglich sein, ein entsprechendes Derivat **40** zu erhalten (Abb. 16). Als wesentlicher Nachteil dieser Methode könnte sich dabei wiederum der hohe sterische Anspruch der eintretenden aktivierten Methylenkomponente erweisen (ein Problem, das dem der Synthese über Cu-Carbenoide gleicht), was die Reaktion u. U. unmöglich machen könnte. Schon einfache Molekülrechnungen zeigen, daß benachbarte Arylgruppen (jeweils an unterschiedliche Doppelbindung gebunden) übereinander liegen müssen, was zu einer starken Verdrillung der C–C-Doppelbindungen führen würde.

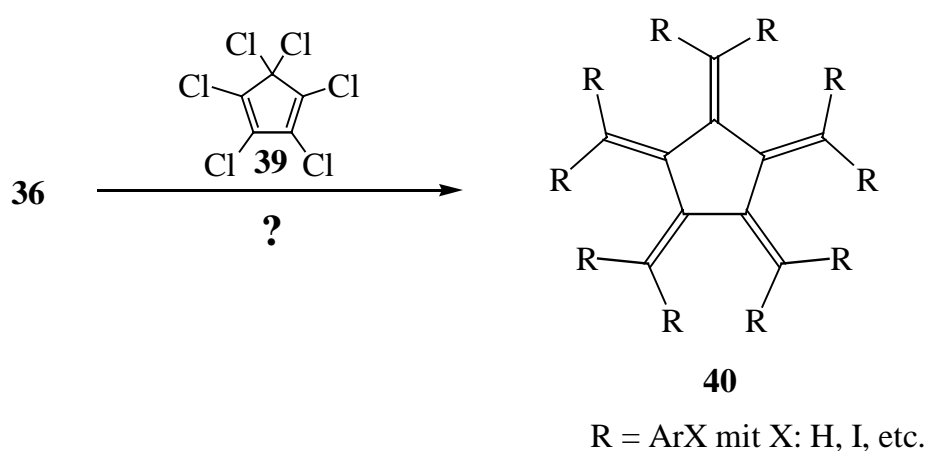


Abb. 16: Mögliche Syntheseroute zu substituierten [5]Radialenen

Der neueste Versuch auf dem Gebiet der substituierten [5]Radialene datiert von 1997 und beinhaltet eine Syntheseroute zum Decaester **41** (Abb. 17). Dabei sollten die C–C-Doppelbindungen nacheinander in das Molekül eingeführt werden. Experimente haben jedoch gezeigt, daß nach der Bildung von zwei „Radialen-Doppelbindungen“ eine unerwartete Umlagerung einer C–C-Doppelbindung stattfindet, die, so legen Rechnungen nahe, auf die erhöhte Stabilität des endocyclischen Isomers zurückgeführt werden kann.<sup>[40]</sup>

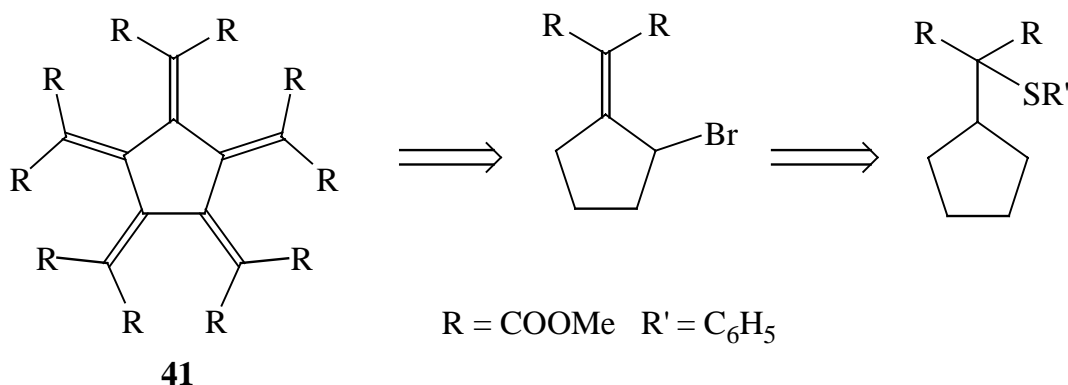


Abb. 17: Retrosynthese von **41** nach DIVE und MORADPOUR

## 1.5 Möglichkeiten zur Darstellung von [5]Radialen (4)

Als Möglichkeiten zur Synthese des [5]Radialens (4) kristallisieren aus den vorhergehenden Kapiteln 1.3 und 1.4 mehrere Möglichkeiten heraus. Als erste bietet sich die dreifache Dehalogenierung des Hexahalogenids **42** an (Abb. 18):

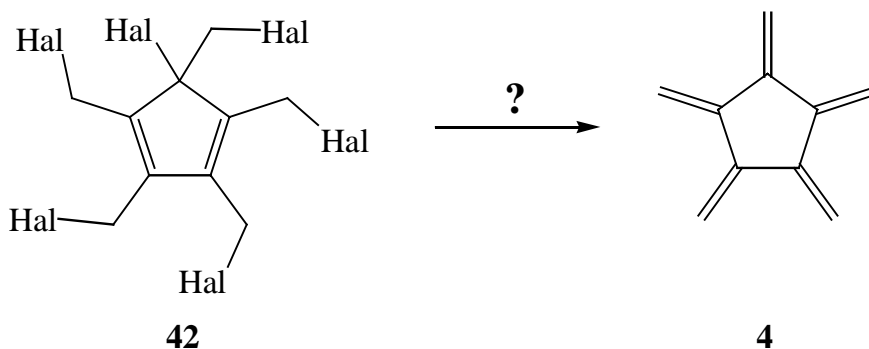


Abb. 18: Syntheseplan zu **4** über die dreifache Dehalogenierung von **42**

Eine zweite Möglichkeit stellt die fünffache Dehydrohalogenierung ausgehend von den Pentahalogeniden **44** dar, wobei als Basen KOH, NaOEt, KO<sup>t</sup>Bu, etc. Verwendung finden könnten (Abb. 19). Dieser Weg ist bisher jedoch immer an der Synthese der Halogenide aus den entsprechenden Alkoholen **43** gescheitert.

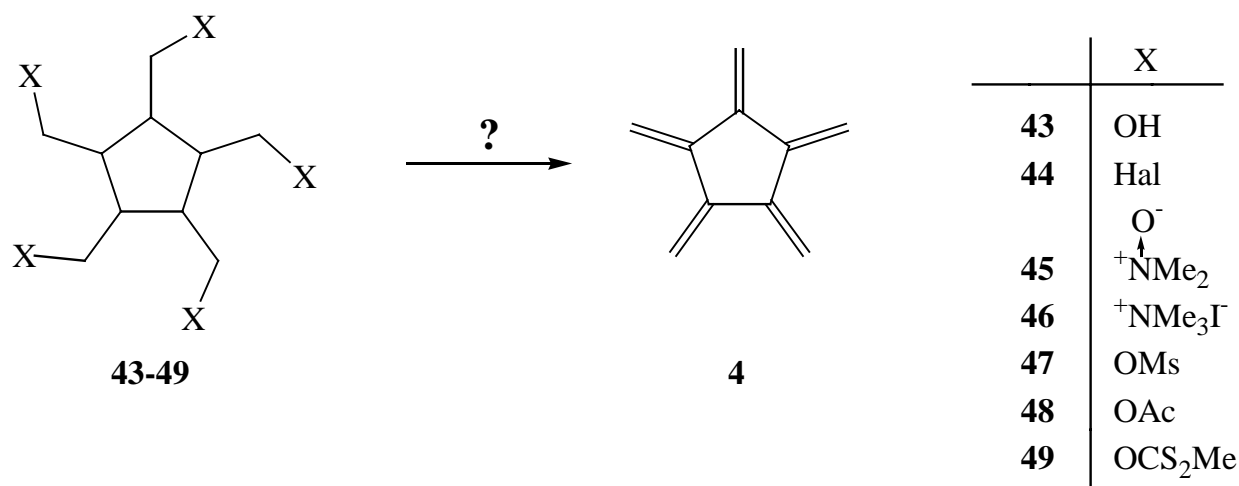


Abb. 19: Syntheseplan zu **4** über 1,2-Eliminierungen

*N*-Oxide **45** und Tetraammoniumsalze **46** als Vorstufen wurden nicht ernsthaft erwogen, da ihre Synthese zu aufwendig ist und nachfolgende Eliminierungen im Falle der Synthesen von **2** und **3** nur sehr schlechte Ausbeuten (ca. 1-2 %) liefern und daher folgerichtig schon bei der [6]Radialensynthese nicht mehr zur Anwendung gelangt sind.

Dagegen hat die Synthese von Polyenen über Mesylate in den letzten Jahren an Interesse gewonnen, so daß auch **47** als Vorstufe des [5]Radialens (**4**) dienen könnte.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Acetate **48** und Xanthogenate **49** mittels Acetatpyrolyse bzw. durch CHUGAEV-Reaktion das [5]Radialen (**4**) liefern können. Die CHUGAEV-Reaktion hat dabei den Vorteil der geringeren Reaktionstemperaturen, ist jedoch im Gegensatz zur Acetatpyrolyse<sup>[8]</sup> noch nicht zur Synthese von Radialenen eingesetzt worden. Außerdem sind in der Literatur noch keine Arbeiten zur Synthese von Tri-, Tetra- oder gar Pentaxanthogenaten bekannt.

Als letzte Möglichkeit war noch die Methode über den Cu-Carbenoid-Weg nach IYODA anzusehen.<sup>[17]</sup> Bei Verwendung von 1,1-Dibromethen (**50**) könnte es möglich sein, **4** in einer der Synthese von **14** gleichenden Reaktion, zu erzielen (Abb. 20). Als Vorteil ist dabei das Fehlen der sterischen Hinderung bei der Cyclopentamerisierung von **50** zu sehen, welche die Synthese von Fünfringen leichter durchführbar erscheinen läßt. Als wesentlicher Nachteil ist jedoch die schlechte Handhabbarkeit von **50** zu sehen, da es sehr leicht polymerisiert und in der Literatur bisher nur mäßige Ausbeuten (ca. 10 %) für seine Synthese angegeben sind.

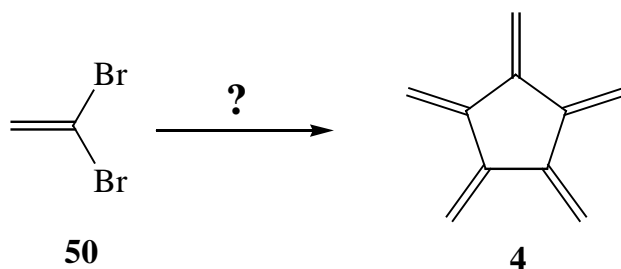


Abb. 20: Mögliche Syntheseroute zu **4** über Cyclopentamerisierung von **50**

## 1.6 Bisherige Arbeiten zur Synthese von [5]Radialen (**4**)

Da in der Literatur bisher über keine wesentlichen Arbeiten zur Synthese von [5]Radialen (**4**) bzw. seiner Vorstufen berichtet wurde, beschränkt sich dieses Kapitel im wesentlichen auf meine 1996 durchgeführte Diplomarbeit.<sup>[41]</sup> In dieser wurde versucht, über den Weg der dreifachen Debromierung des Hexabromids **51**, welches durch Bromierung von Pentamethylcyclopentadien mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in 60 % Ausbeute erhältlich ist, zum Erfolg zu kommen (siehe Kap. 1.5 und Abb. 21). Die entsprechende Synthese des Hexachlorderivates des Pentamethylcyclopentadiens ist dagegen bisher unbekannt.

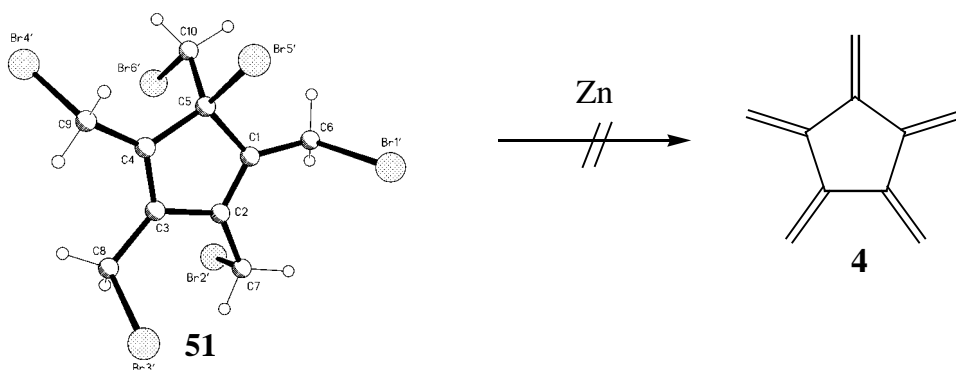


Abb. 21: Versuchte Synthese von **4** durch Debromierung von **51**

Die Eliminierung ist durch zwei wesentliche Probleme gekennzeichnet. Erstens sind zur Erzielung von **4** drei Debromierungsreaktionen erforderlich, so daß die Reaktionsintermediate (nach einer bzw. zwei Debromierungen) eine längere Zeit unter ungünstigen Bedingungen im Reaktionsgefäß verbleiben müssen (dies kann zu unerwünschten Nebenreaktionen wie z. B. Polymerisationen oder Umlagerungen führen). Dies ist im Falle der [4]Radialensynthese nach HOPF und TRABERT<sup>[29]</sup> nicht notwendig (nach nur einer Dechlorierung wurde das Produkt sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt). Zweitens wären für die erfolgreiche Synthese zwei 1,4-Debromierungen und eine 1,2-Dibromierung erforderlich, obwohl die Eliminierungsbedingungen nur für 1,4-Dehalogenierungen optimiert sind (sowohl aktiviertes Zn als auch Na und Mg führten nicht zum Erfolg).

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Synthese von [4]Radialen (3)

Da die Synthese von **3** seit 1962 bekannt ist<sup>[26]</sup> und sich formal am leichtesten auf eine entsprechende Synthese von **4** übertragen läßt, soll sie hier zu Beginn des Hauptteils kurz besprochen werden. Sie hat im wesentlichen eine Vervollständigung der bereits erzielten Literaturdaten zum Ziel.

Die Synthese beginnt mit der Bildung des Vierringes durch eine Photodimerisierung (Abb. 22) von Fumarsäuredimethylester (**52**) in einer [2+2]Cycloaddition (Versuch 3.2.1.1), die vorteilhaft als Festphasenreaktion durchgeführt wird (Ausbeute an *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarbonsäuremethylester (**53**) ca. 50 %).<sup>[42]</sup> Maleinsäuredimethylester ist bei Raumtemp. eine Flüssigkeit und kann deshalb nicht eingesetzt werden.

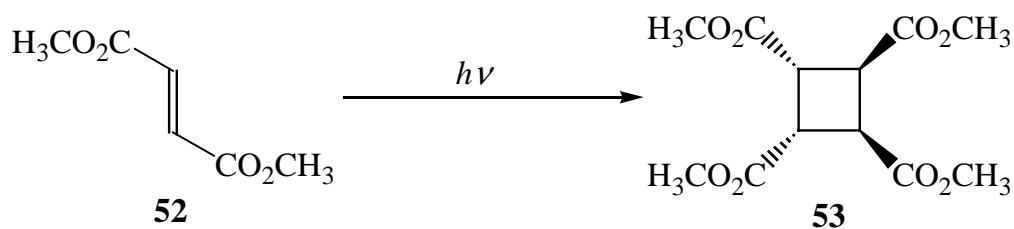


Abb. 22: Dimerisierung des Diesters **52** zum Tetraesters **53**

Bei Verwendung von Maleinsäureanhydrid (MSA) (**54**) kann die Reaktion jedoch in Lösung (Aceton) durchgeführt werden,<sup>[43]</sup> doch sind die Ausbeuten an Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure-dianhydrid (**55**) mit ca. 2 % sehr schlecht (Versuch 3.2.1.1). Nachfolgende Veresterung unter Standardbedingungen (Methanol, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) liefert ebenfalls den Tetraester **53** (Abb. 23).

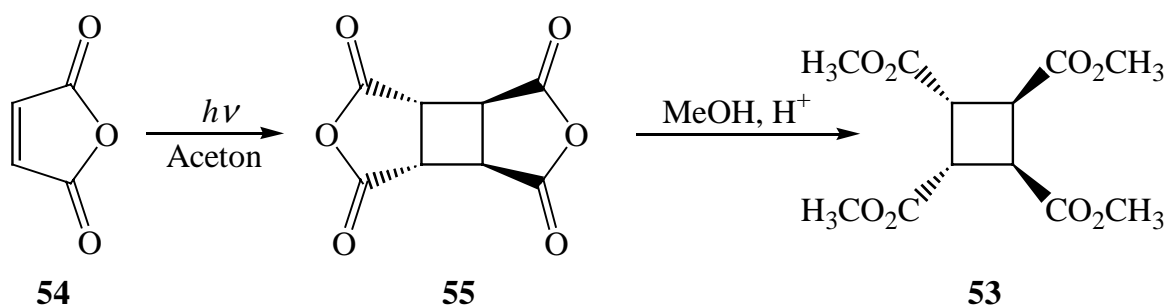


Abb. 23: Dimerisierung von MSA (**54**) und nachfolgende Veresterung zu **53**



Der Tetraester **53** wird dann durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) nahezu quantitativ in das entsprechende *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclobutan (**56**) übergeführt (Abb. 24).<sup>[44]</sup> Die Verwendung des, von GRIFFIN angegebenen, Benzol/Ether-Gemisches erweist sich dabei als vorteilhaft, da in reinem THF bzw. Diethylether die Ausbeuten deutlich geringer sind (nur ca. 50 %). Das Isolieren des Alkohols **56** gestaltet sich jedoch schwierig, da die entstehenden anorg. Salze im verwendeten Extraktionsmittel (Methanol) löslich sind (Versuch 3.2.1.2).

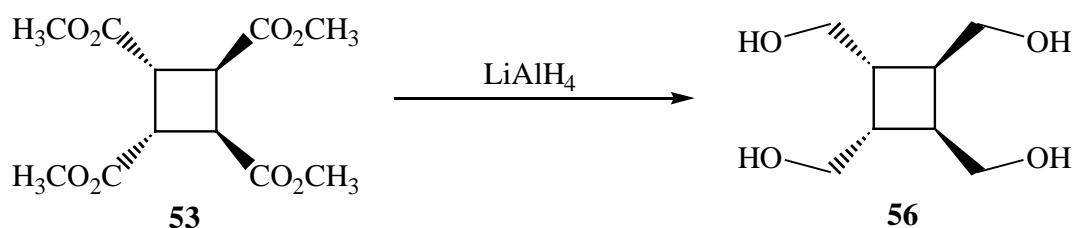


Abb. 24: Reduktion des Tetraesters **53** zum Tetraol **56**

Die nachfolgende Bromierung von **56** ist von GRIFFIN mit Phosphortribromid durchgeführt worden, jedoch finden sich dort außer den  $^1\text{H}$  NMR-Daten keine weiteren Strukturdaten des *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(bromomethyl)cyclopentans (**57**) sowie auch keine Ausbeuteangaben. Da die selbst erzielte Ausbeute dieser Reaktion mit ca. 20 % mäßig ist, und die Übertragung auf das Problem der [5]Radialensynthese eine noch geringere Ausbeute erwarten ließ, wurden weitere Bromierungsreaktionen untersucht. Dabei hat sich die Bromierung mit frisch hergestelltem Triphenylphosphortribromid<sup>[45]</sup> als beste Variante erwiesen (Abb. 25), da dabei Ausbeuten von mind. 50 % möglich sind (Versuch 3.2.1.3).

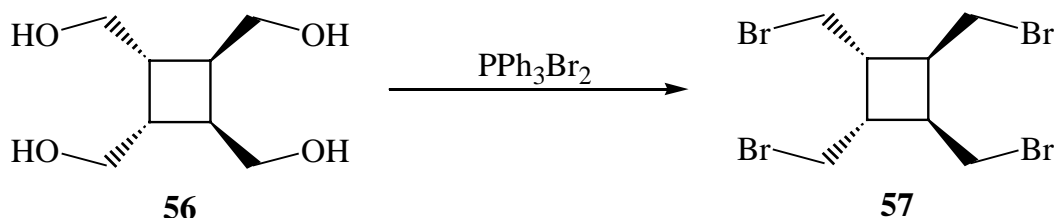


Abb. 25: Synthese des Tetrabromids **57**

Von **57** ist es nach einigen erfolglosen Versuchen gelungen, aus einem Ether-Pentan-Gemisch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Abb. 26 zeigt die Struktur von **57** im Kristall.

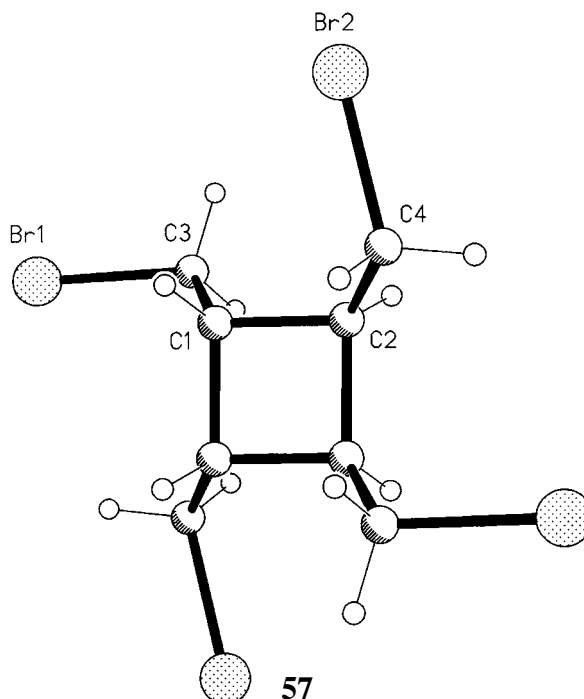


Abb. 26: Röntgenstruktur von **57**

Die Röntgenstruktur liefert den eindeutigen Beweis für den stereochemischen Verlauf der photochemischen [2+2]Cycloaddition von **52**. Auf den ersten Blick ist erstaunlich, daß das ebenfalls denkbare all-*trans*-Isomer nicht gebildet wird. Die Bildung von **57** ist durch die Vororientierung von **52** im Kristall erklärbar (topochemische Reaktionskontrolle).

Die abschließende vierfache 1,2-Dehydrobromierung von **57** mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO (Versuch 3.2.1.4) liefert in geringer Ausbeute das [4]Radialen (**3**, Abb. 27).

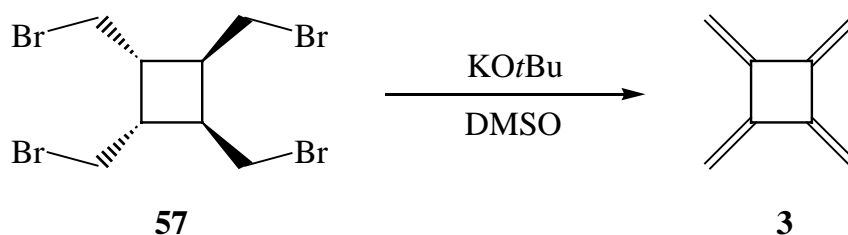


Abb. 27: [4]Radialen-Synthese durch HBr-Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO

Da das Reaktionsprodukt bei der verwendeten Reaktionsführung in einem NMR-Rohr abgeschmolzen werden muß (dies ist die beste Methode, durch Sauerstoff induzierte Oxidationen und Polymerisationen zu vermeiden), konnten außer NMR-Spektren keine weiteren Daten gewonnen werden. Die verfügbaren  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten aus der Literatur sind in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CHCl}_3$  gemessen worden<sup>[26,29]</sup> und können daher nur bedingt mit den jetzt erzielten Werten

verglichen werden, da diese Messungen in d<sub>8</sub>-THF bei verschiedenen Temperaturen (-100 bis +12 °C) erfolgten. Es ergeben sich trotzdem sehr gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten. Interessant ist hier die starke Temperaturabhängigkeit der Verschiebung der Methylenprotonen (Tab. 1).

Tab. 1: <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Verschiebungen von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen.

LSM	δ ( <sup>1</sup> H)	δ ( <sup>13</sup> C)	
	=CH <sub>2</sub>	C <sub>Ring</sub>	C <sub>exo</sub>
CHCl <sub>3</sub> <sup>[26]</sup>	5.19	--	--
CDCl <sub>3</sub> <sup>[29]</sup>	5.05	148.5	101.7
d <sub>8</sub> -THF (-100 °C)	5.25	--	--
d <sub>8</sub> -THF (-50 °C)	5.22	--	--
d <sub>8</sub> -THF (-28 °C)	5.20	--	--
d <sub>8</sub> -THF (-14 °C)	5.18	--	--
d <sub>8</sub> -THF (+2 °C)	5.17	--	--
d <sub>8</sub> -THF (+12 °C)	5.16	149.6	101.8

## 2.2 Synthese von [5]Radialen (**4**)

### 2.2.1 *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (**43a**)

Für die Synthese von fünfgliedrigen Ringsystemen stehen bei weitem nicht so viele bzw. so allgemein einsetzbare Methoden zur Verfügung, wie dies bei Vierring- (z. B. [2+2]Cycloaddition) oder Sechsringverbindungen (z. B. DIELS–ALDER-Reaktion) der Fall ist. Somit mußte der erste Gedanke einer erfolgreichen Synthese zu **4** einem geeignet substituierten Fünfring gelten. Eine mögliche Synthese wurde bereits 1982 von TOLBERT im Rahmen einer versuchten Dodecahedran-Synthese entwickelt.<sup>[46]</sup> Dabei wurde erfolglos versucht, aus dem all-*cis*-Pentaol **43a** über das Pentamesylat **47a** das Dodecahedran (**58**, Abb. 28) herzustellen.<sup>[47]</sup>

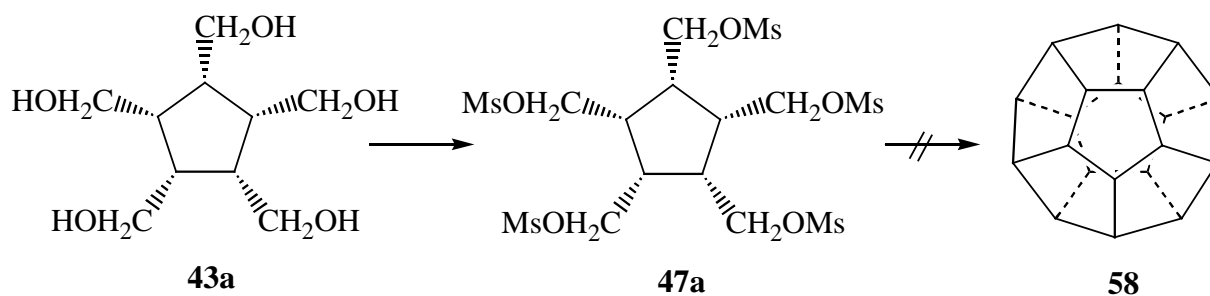


Abb. 28: Erfolgreiche Dodecahedran-Synthese nach TOLBERT

Daran ist nicht so sehr die mißlungene Dodecahedran-Synthese interessant, sondern vielmehr **43a**, da es als stereochemisch einheitliches Produkt in einer einfachen Mehr-Stufen-Synthese erhältlich ist und sich mit Standardmethoden in ein Pentahalogenderivat umwandeln lassen sollte.

Daher folgt die hier durchgeführte Synthese des Pentaalkohols **43a** im wesentlichen dem Plan von TOLBERT.<sup>[46]</sup> Ausgehend von Cyclopentadien (**59**) wird zunächst Cyclopentadienyl-thallium (**60**, Abb. 29) durch Einbringen von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  in eine basische Lösung von **59** in Wasser hergestellt.<sup>[48]</sup> Dabei erweisen sich Ansatzgrößen mit 10 g  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  als vorteilhaft (max. Ausbeute 65 %, Versuch 3.2.2.1).

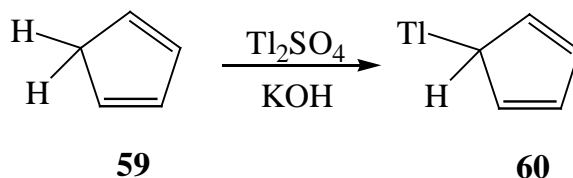


Abb. 29: Synthese von Cyclopentadienyl-thallium (**60**)

Anschließend wird **60** bei  $-15^\circ\text{C}$  in Diethylether mit Benzylchlormethylether (**62**) zu 5-Benzoyloxymethyl-1,3-cyclopentadien (**63**, Abb. 30) umgesetzt (Versuch 3.2.2.3),<sup>[49]</sup> wobei die etherische Lösung direkt für die DIELS–ALDER-Reaktion eingesetzt werden kann. **62** wird dabei durch Reaktion von Benzylalkohol (**61**) mit Formaldehyd und Trimethylchlorsilan in 90 %iger Ausbeute erhalten (Versuch 3.2.2.2).<sup>[50]</sup>

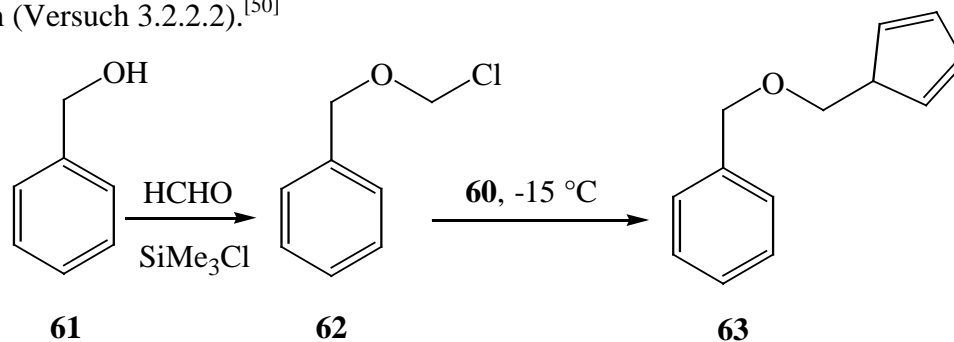


Abb. 30: Synthese von **63**

**63** wird dann in einer DIELS–ALDER-Reaktion mit MSA (**54**) zu 10-Benzyloxymethyl-4-oxatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion (**64**) umgesetzt (Abb. 31). Wird diese Reaktion unterhalb von +5 °C durchgeführt, kann das gewünschte *endo*-Produkt in 60 % Ausbeute (über die letzten beiden Reaktionsschritte) als weißer kristalliner Feststoff erhalten werden (Versuch 3.2.2.4).<sup>[51]</sup>

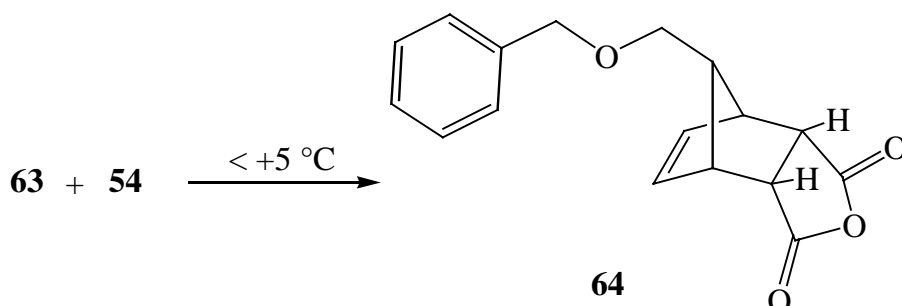


Abb. 31: Synthese des Dianhydrids **64**

Die Veresterung von **64** mit Methanol unter Standardbedingungen<sup>[52]</sup> (Säurekatalyse, 65 °C; wird die Reaktion bei Raumtemp. durchgeführt, wird auch ein Monoester **66** gebildet [Versuch 3.2.2.5]), liefert in praktisch quantitativer Ausbeute 7-Benzyloxymethyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**65**) als farbloses Öl (Versuch 3.2.2.5, Abb. 32), aus dem nach monatelangem Stehen farblose Nadeln kristallisieren, die jedoch bisher nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Veresterung zu **65** ist sinnvoll, weil die folgende Ozonolyse bei Verwendung von **64** nur schlechte Ausbeuten liefert.

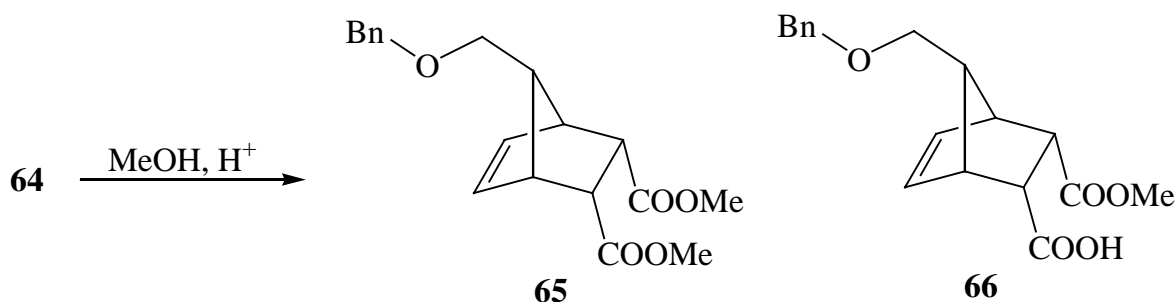


Abb. 32: Synthese des Diesters **65**

Die nachfolgende Reaktionssequenz (Abb. 33) besteht aus zwei Schritten. Als erstes wird **65** durch Ozonolyse bei -78 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in das Ozonid **67** übergeführt,<sup>[53]</sup> welches jedoch nicht isoliert wird, da Ozonide zur explosionsartigen Zersetzung neigen (Versuch 3.2.2.6). Auch ist die normalerweise folgende Reduktion zu einem Dialdehyd hier nicht nötig, da **67** nach Umlösen in Diethylether oder THF direkt mit LiAlH<sub>4</sub> zu 5-Benzyloxy-1,2,3,4-tetrakis(hydroxymethyl)-cyclopentan (**68**) reduziert werden kann (Versuch 3.2.2.7). Als schwerwiegendes Problem stellt sich dann die Isolierung von **68** aus dem Reaktionsgemisch dar, da aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von **68** eine Extraktion mit org. Lösungsmitteln (bzw. das Auswaschen der

anorg. Salze mit H<sub>2</sub>O) nicht möglich ist. Als einzige Möglichkeit hat sich hier die Heißextraktion des Filtrerrückstandes (im wesentlichen anorg. Salze) mit Isopropanol erwiesen. Deshalb liegt die Ausbeute für beide Schritte nur bei 40-50 %.

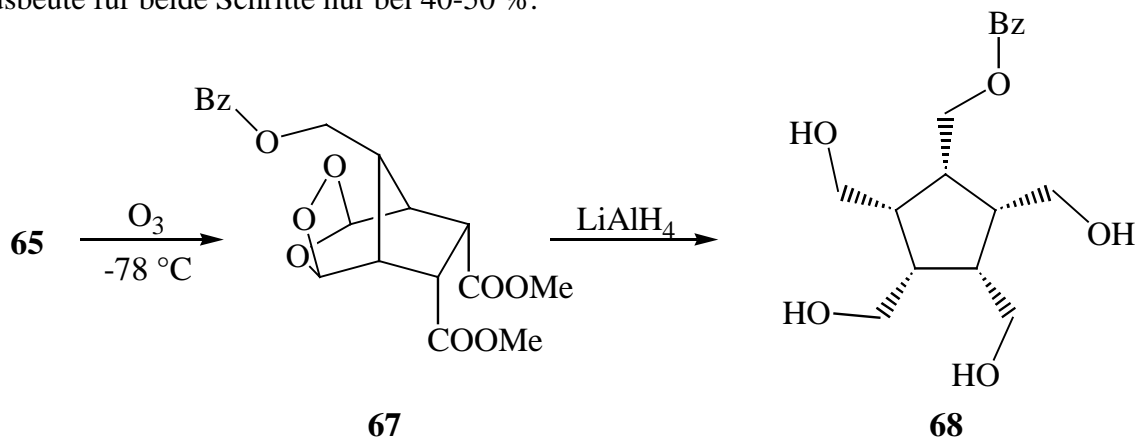


Abb. 33: Synthese des Tetraols **68**

Im letzten Schritt (Versuch 3.2.2.8, Abb. 34) wird die Benzylschutzgruppe durch katalytische Hydrierung (Pd/C) in nahezu quantitativer Ausbeute (>95 %) entfernt<sup>[54]</sup> und man erhält **43a** in einer Gesamtausbeute von 15-20 %.

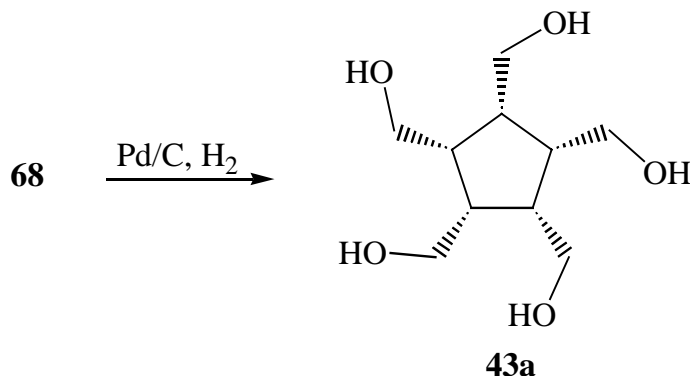


Abb. 34: Synthese des Pentaols **43a**

### 2.2.2 *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)cyclopentan (69a)

Wie einleitend bemerkt, sind bereits eine Vielzahl von Reaktionen zur Umwandlung von Alkoholen in entsprechende Halogenverbindungen bekannt. Auffällig ist bei den literaturbekannten Radialensynthesen die häufige Verwendung der bromierten Vorstufen, denen dieses Kapitel gewidmet ist. Am Ende werden auch die chlorierten bzw. iodierten Vorstufen kurz diskutiert, wobei Chlorverbindungen jedoch den Nachteil der höheren Stabilität und

Iodverbindungen den der größeren Instabilität gegenüber entsprechenden Bromverbindungen aufweisen.

Die Standardmethode, Alkohole in Bromide zu überführen, ist die Reaktion von Alkoholen mit konz. HBr (Abb. 35) in halogenierten Lösungsmitteln.<sup>[55]</sup> Dieses Verfahren ist jedoch zur Synthese von **69a** nicht geeignet, da nach wäßriger Aufarbeitung nur ca. 10 % des eingesetzten Materials wiedergefunden werden können (Versuch 3.2.4.5). Die GC/MS-Analyse dieses Rückstandes liefert ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von **69a**. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigt sowohl Signale für Brommethyl- ( $\delta = 3.0\text{--}4.0$ ) als auch für Hydroxymethylgruppen ( $\delta = 4.0\text{--}4.5$ ).

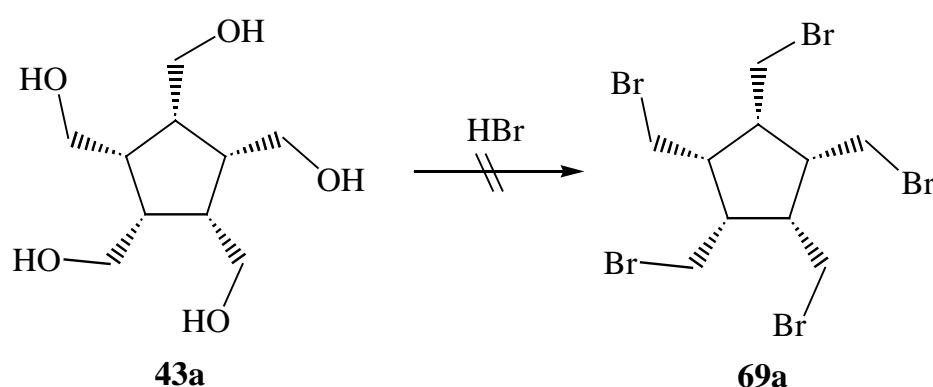


Abb. 35: Versuch der Synthese von **69a** durch Reaktion von **43a** mit HBr

Eine ebenfalls häufig genutzte Methode besteht in der Verwendung von anorganischen Säurebromiden, insbesondere  $\text{PBr}_3$  (Versuch 3.2.4.3) sowie  $\text{SOBr}_2$ <sup>[56]</sup> (Versuch 3.2.4.6) in halogenierten Lösungsmitteln (Abb. 36). Hier ist als wesentliches Problem die Unlöslichkeit von **43a** in den verwendeten Lösungsmitteln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 1,1,1-Trichlorethan, etc.) zu nennen, so daß nach wäßriger Aufarbeitung ebenfalls nur ca. 10 % des eingesetzten Materials als kompliziertes Substanzgemisch zurückgewonnen werden konnten. Die GC/MS-Analyse des Gemisches zeigt eine Vielzahl von Produkten (ca. 4-6 Haupt- sowie weitere Nebenprodukte) mit unterschiedlichem Bromierungsgrad, in keinem Fall jedoch **69a**. Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren des Rohgemisches lassen durch Signale bei  $\delta = 4.0\text{--}4.5$  (Hydroxymethyl-) und  $\delta = 3.0\text{--}3.5$  (Brommethylgruppen) den selben Schluß zu.

1992 wurde von STOWELL und POLITO die Bromierung eines Alkohols mit  $\text{PBr}_3$  in DMF publiziert,<sup>[57]</sup> eine Variante, die den Vorteil hat, das **43a** in DMF gut löslich ist. Nach aufwendiger Aufarbeitung können ebenfalls nur ca. 10 % der zu erwartenden Ausbeute wiedergefunden werden (Versuch 3.2.4.4). Das nach Chromatographie (Florisil®, 60-100 Mesh) gelbe zähflüssige Gemisch enthält immer noch 3 Substanzen, jedoch kein **69a**. Die <sup>1</sup>H NMR-

Spektren zeigen hier neben einer nicht näher bestimmbarer Anzahl von Brommethylgruppen auch deutliche Zeichen für Eliminierungsprodukte (Signale bei  $\delta = 5.45\text{--}5.55$  und  $5.10\text{--}5.00$ ).

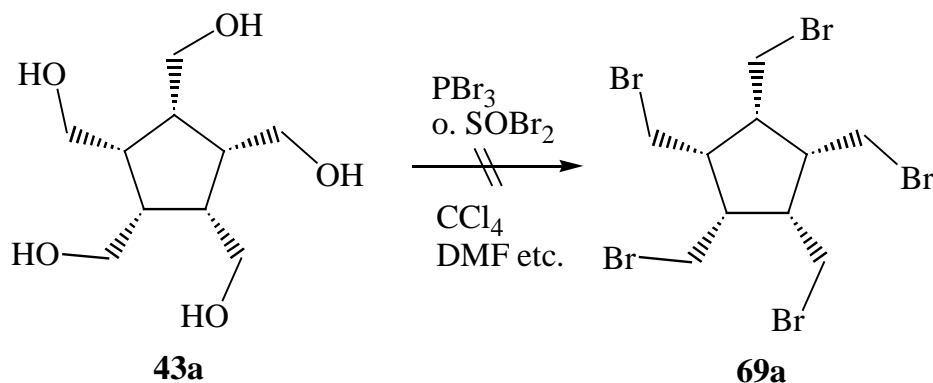


Abb. 36: Versuch der Synthese von **69a** durch Reaktion von **43a** mit  $\text{PBr}_3$  bzw.  $\text{SOBr}_2$

Triphenylphosphindibromid hat sich bereits bei der Synthese von **57** als am günstigsten erwiesen, so daß die Methode auch hier zum Einsatz gekommen ist (Versuch 3.2.4.1). Wieder wird der Nachteil der Unlöslichkeit von **43a** in den verwendeten halogenierten Lösungsmitteln beobachtet. Daher führt die bei der Synthese von **57** erfolgreiche Reaktionsführung (Vorlegen des Alkohols in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CCl}_4$ , dann Zugabe von  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$ ) bei Verwendung von **43a** zu keiner Reaktion. Wird jedoch das Triphenylphosphindibromid in  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und **43a** in kleinen Portionen zu der siedenden Reaktionsmischung gegeben, tritt Reaktion ein. Es kann ein Gemisch (Rohausbeute: 15 %) isoliert werden, das 3 Substanzen enthält. Die GC/MS-Analyse zeigt jedoch erneut, daß kein **69a** gebildet worden ist. Als Hauptprodukt wird statt dessen das Tribromid **70** gebildet (Abb. 37), welches nach präp. Dünnschichtchromatographie als farbloses Öl anfällt, das jedoch nach kurzer Zeit zu kristallisieren beginnt und an der Luft unbegrenzt stabil ist. Die beiden anderen Komponenten konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden (eine der Komponenten gibt ein mit **70** fast identisches  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und hat außerdem die gleiche Masse, ist also wahrscheinlich ein Isomer dieses Tribromids).

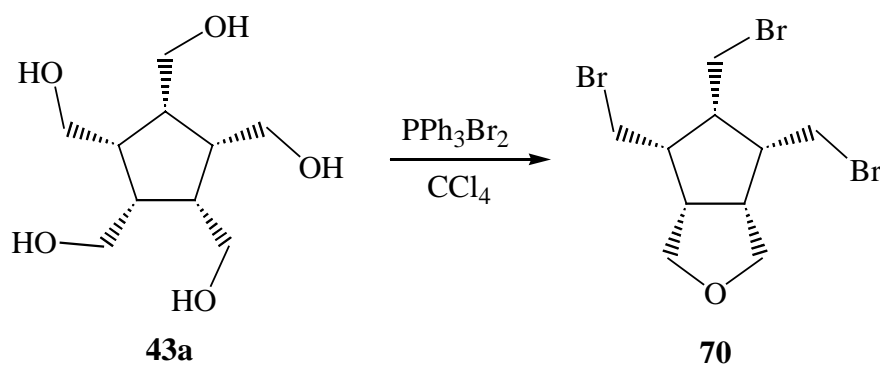


Abb. 37: Synthese von **70**



**70** kristallisiert bereits aus dem Rohgemisch nach längerem Stehen, in für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen (Abb. 38), aus.

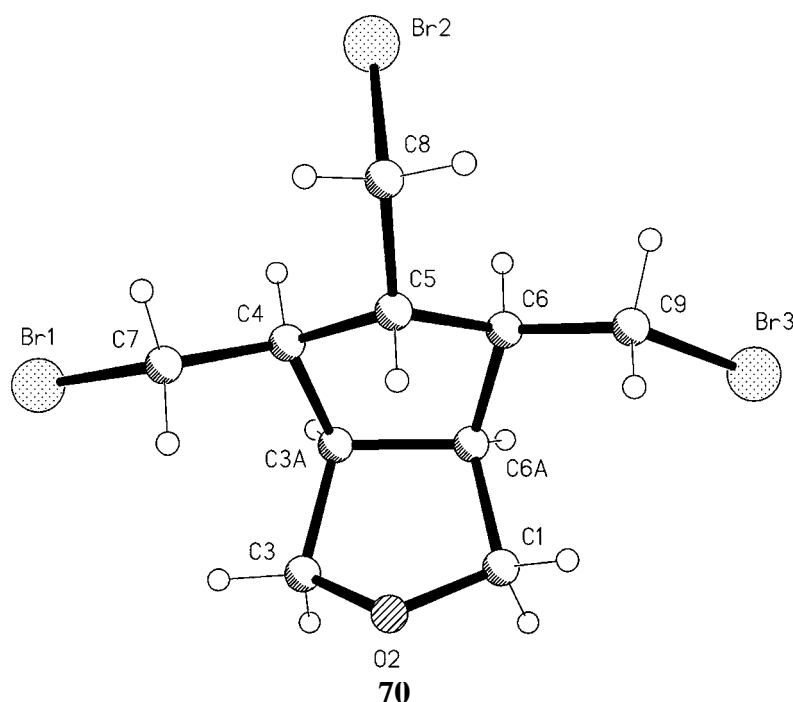


Abb. 38: Struktur von **70** im Kristall

Die Röntgenstruktur von **70** beweist den stereochemisch einheitlichen Verlauf (*endo*) der DIELS–ALDER-Reaktion bei der Synthese von **43a**, da alle Methylengruppen in die gleiche Richtung zeigen (all-*cis*-Konfiguration).

Es zeigt sich außerdem, daß das Kohlenstoffgerüst von **70** eine Art Käfig bildet und das Sauerstoffatom in das Innere des Käfigs weist. Die Bromatome zeigen dagegen vom Innern des Käfigs weg, so daß nur intermolekulare Br-Br-Wechselwirkungen möglich sind, jedoch keine intramolekularen.

Die Bromierungsvariante unter Verwendung des Systems Triphenylphosphin/ $\text{CBr}_4$ <sup>[58]</sup> lieferte ebenfalls keine Ergebnisse (Versuch 3.2.4.7). Auch hier läßt sich nach Aufarbeitung nur sehr wenig Substanzgemisch (<5 %) zurückgewinnen, welches nach GC/MS-Analyse mind. vier Hauptprodukte mit unterschiedlichem Bromierungsgrad enthält, jedoch nicht das gewünschte **69a**.

Als Ergebnis bleibt, das sich **43a** mit keiner der bisher verwendeten Methoden in **69a** umwandeln läßt. Als Grund hierfür läßt sich z. B. anführen, daß sich die Hydroxyl-Gruppen in

**43a** sehr nahe kommen und Wasserstoffbrücken bilden können (Bildung von Aggregaten), so daß Bromierungsreagenzien nur sehr wenig Platz finden, um in einer  $S_N2$ -Reaktion den Hydroxymethyl-Kohlenstoff anzugreifen. Weiterhin hat sich durch **70** gezeigt, das eine Hydroxylgruppe leicht als Nucleophil bei einer  $S_N2$ -Reaktion mit einer benachbarten Brommethylgruppe fungieren kann ( $Br^-$  als gute Abgangsgruppe). Dabei bleibt jedoch ungeklärt, ob dieser nucleophile Angriff bereits zu Beginn (nach Einführung einer Brommethylgruppe sind zwei benachbarte Hydroxyl-Gruppen als Reaktionspartner vorhanden), erst am Ende (nach Einführung von vier Brommethylgruppen, um sterische Überfrachtung zu vermeiden) oder zwischendurch auftritt (Abb. 39).

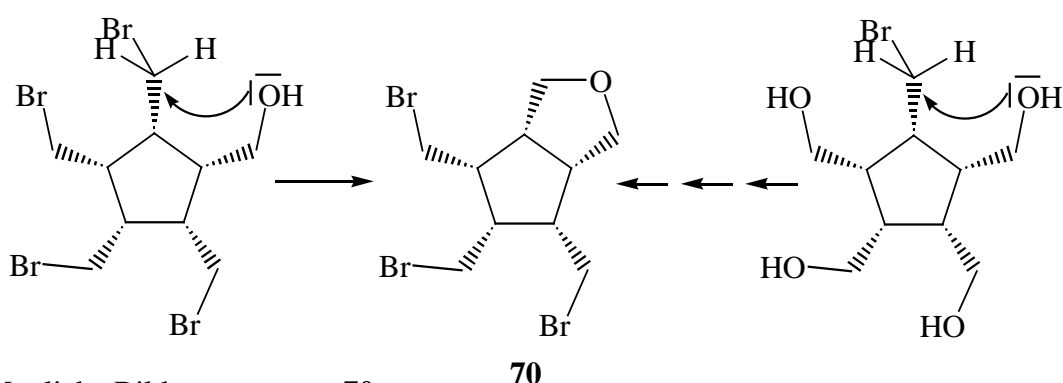


Abb. 39: Mögliche Bildungswege zu **70**

Eine interessante Methode zur Synthese von Bromiden aus Alkoholen geht den Umweg über THP-Ether (Abb. 40), da THP-Ether den Vorteil haben, in den für die Bromierung verwendeten Lösungsmitteln löslich zu sein. Dazu wird **43a** in einem 3,4-Dihydro-2H-pyran/ $CH_2Cl_2$ -Gemisch suspendiert und mit katalytischen Mengen PPTS versetzt.<sup>[59]</sup> Die Bildung des THP-Ethers **71a** kann dann am Verschwinden des unlöslichen **43a** verfolgt werden (Versuch 3.2.2.9). Der Versuch, **71a** in  $CCl_4$  gelöst, mit  $PPh_3Br_2$  zu bromieren,<sup>[60]</sup> scheiterte jedoch wie alle anderen Methoden (s.o.). Auch hier kann **70**, trotz der schwächeren Nucleophilie des Ether-Sauerstoffs, in geringen Mengen isoliert werden (Ausbeute: 1 %, Versuch 3.2.4.2).

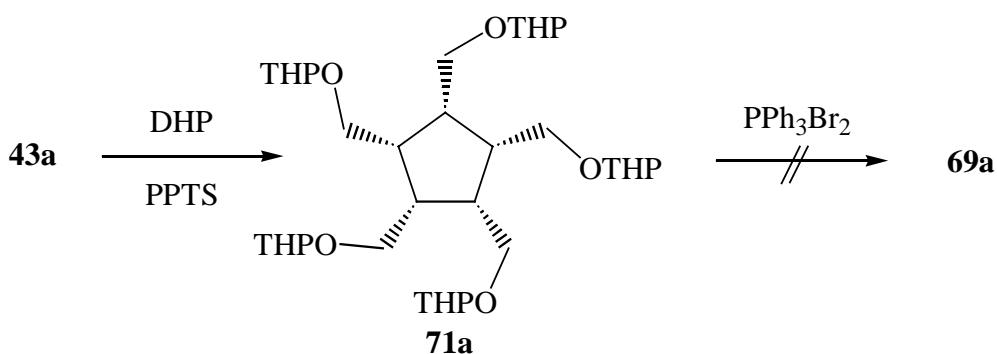


Abb. 40: Synthese von **71a** und versuchte Bromierung mit  $PPh_3Br_2$

Zum Schluß dieses Kapitels soll noch kurz auf die versuchten Synthesen von *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(chlormethyl)cyclopentan (**72a**) und *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(iodmethyl)cyclopentan (**73a**) eingegangen werden (Abb. 41). Zur Synthese von **72a** kamen Standard-prozeduren, bei denen  $\text{PCl}_3$  bzw.  $\text{SOCl}_2$  eingesetzt wurden, zur Anwendung.<sup>[61]</sup> Wie schon bei der versuchten Synthese von **69a** mit  $\text{PBr}_3$  kann auch bei Verwendung von  $\text{PCl}_3$  bzw.  $\text{SOCl}_2$  kein Produkt isoliert werden (Versuche 3.2.6.1-3). Stattdessen wird ein komplexes Produktgemisch erhalten, welches sich nach GC/MS-Analyse als Gemisch von Substanzen mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad herausstellt. Auch bei Reaktion von **43a** mit einem Gemisch aus rotem Phosphor/ $\text{I}_2$ <sup>[62]</sup> kann durch NMR-Analyse des Rohproduktes **73a** nicht nachgewiesen werden (Versuch 3.2.6.4).

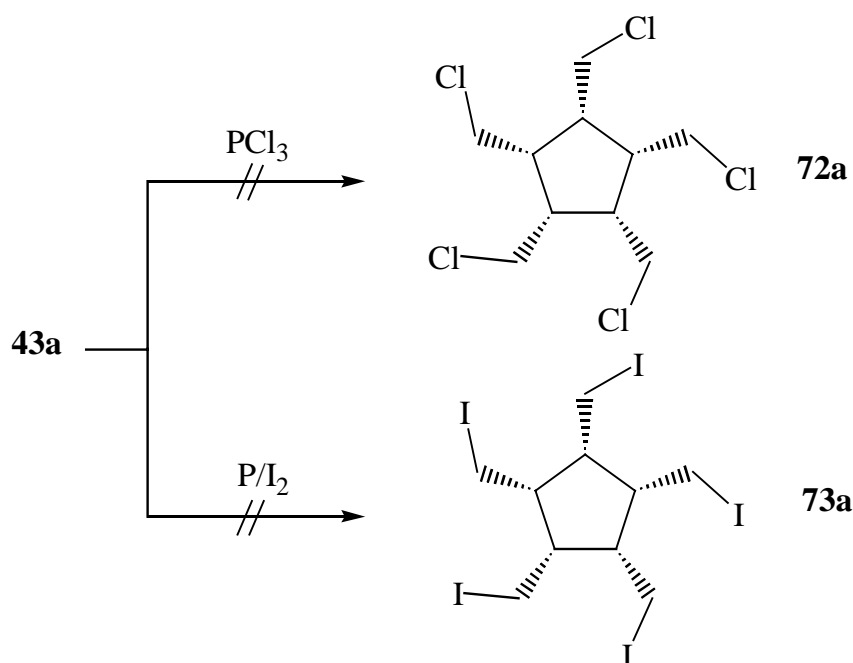


Abb. 41: Versuchte Synthesen von **72a** und **73a**

Somit bleibt als Fazit dieses Kapitels, daß Pentahalogenide **44** aus **43a** nicht zugänglich sind, eine Tatsache die nach Studium der [4]Radialen-Synthese jedoch nicht allzu überraschend ist. Auch dort handelt es sich bei den Halogen-substituierten Tetramethylcyclobutanen in keinem Fall um die all-*cis*-konfigurierten Isomeren!

### 2.2.3 *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (48a)

Die Acetatpyrolyse (bzw. die verwandte Schwefel-analoge CHUGAEV-Reaktion) ist eine weitverbreitete Methode zur Synthese von C–C-Doppelbindungen,<sup>[63]</sup> so wird sie z. B. auch häufig zur Synthese von Dendralenen eingesetzt.<sup>[64]</sup> Für die Synthese von Radialenen ist sie jedoch bisher nur von TRAHANOVSKY zur Synthese von Thiophenoradialen (**8**) genutzt worden.<sup>[8]</sup>

Die Reaktion von **43a** mit Acetanhydrid in Pyridin (bzw. Triethylamin) unter Verwendung von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator (die Mengen an DMAP können dabei von 5 mol% bis 100 mol% variiert werden)<sup>[65]</sup> liefert nur stark verunreinigtes **48a** (Versuch 3.2.7.3). Die Verunreinigungen resultieren im wesentlichen aus der bekannten Selbstacetylierung des Acetanhydrids<sup>[65]</sup> (die Ausbeute an Nebenprodukten steigt mit Zunahme der DMAP-Konzentration), welche durch säulenchromatographische Methoden nicht abgetrennt werden können. Außerdem lassen sich durch NMR-Analyse des Rohgemisches geringe Mengen an Eliminierungsprodukten erkennen, so daß eine Empfindlichkeit gegen die verwendeten basischen Lösungsmittel zu konstatieren ist.

Wird **43a** jedoch in Acetylchlorid<sup>[66]</sup> gelöst und für 6-8 h zum Sieden erhitzt (Abb. 42), kann **48a** in 90 % Ausbeute als farbloses Öl von charakteristisch fruchtigem Geruch isoliert werden (Versuch 3.2.7.1). Diese Reaktionsführung hat gleich mehrere Vorteile. Erstens kann durch die Verwendung eines sauren Reaktionsmediums die Möglichkeit der Bildung von Eliminierungsprodukten ausgeschlossen werden. Zweitens ist durch die einfache Aufarbeitung die Gefahr von Ausbeuteverlusten sehr gering.

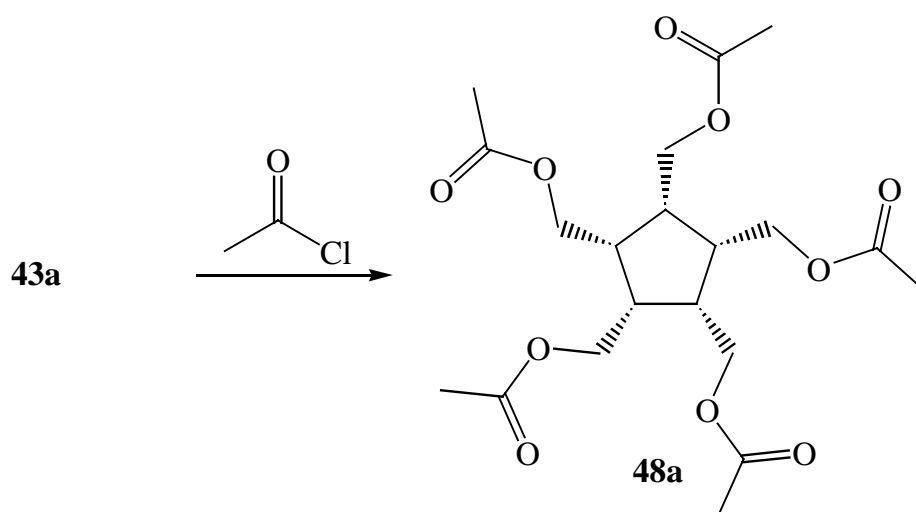


Abb. 42: Synthese von **48a**

Die Synthese des entsprechenden Methylxanthogenates **49a** durch nacheinander erfolgende Deprotonierung von **43a** mit NaOH<sup>[67]</sup> (Versuch 3.2.8.1) oder Methylsulfinyl-natrium<sup>[68]</sup> (Versuch 3.2.8.2), nachfolgender Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>) und abschließender Methylierung mit Methyljodid (MeI) führt dagegen nicht zum Erfolg (Abb. 43). Dies war nach Durchsicht der Literatur nicht unerwartet, da sich nur Reaktionen von Mono- bzw. Dihydroxyverbindungen finden lassen und die Ausbeute von Mono- zu Dixanthogenatverbindungen schon deutlich abnimmt.

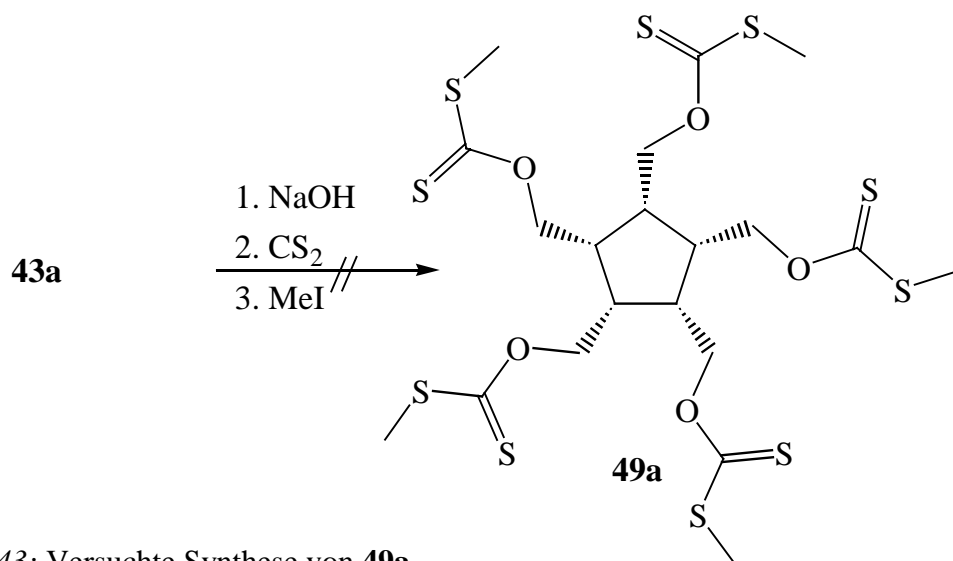


Abb. 43: Versuchte Synthese von **49a**

Mit der erfolgreichen Synthese des Pentaacetats **48a** steht somit eine erste potentielle Vorstufe zur Synthese von [5]Radialen (**4**) zur Verfügung. Ob die Acetatpyrolyse von **48a** tatsächlich **4** liefert, wird in Kap. 2.2.9 diskutiert werden.

#### 2.2.4 *trans,cis,cis,cis*,-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (**43b**) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (**43c**)

Da sich das in Kap. 2.2.1 synthetisierte **43a** durch keine Methode in das entsprechende Bromderivat (bzw. Chlor- und Iodderivat) überführen ließ, mußten andere Vorstufen für die Synthese von **4** gefunden werden. So wurde die Möglichkeit untersucht, ob sich die mit **43a** isomeren **43b** bzw. **43c** in entsprechende Halogenverbindungen umwandeln lassen. Beide können in einer einfachen 2-Stufen-Synthese aus 1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-cyclopentadien (**86**) hergestellt werden. **86** kann dabei in einer 3-Stufen-Synthese nach

LEGOFF<sup>[69]</sup> ebenfalls leicht synthetisiert werden. Im ersten Schritt (Abb. 44) werden dazu 3 Äquivalente Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester (**74**) und 1 Äquivalent Malonsäuredimethylester (**75**) unter Katalyse von Pyridiniumacetat zu einem Gemisch aus 1,1,2,3,4,5,6,7-Octakis(methoxycarbonyl)-3,5-cycloheptadien (**76a**) und 1,1,2,3,4,5,6,7-Octakis(methoxycarbonyl)-4,6-cycloheptadien (**76b**) cyclisiert (Versuch 3.2.3.1). Diese Reaktion, schon 1942 von DIELS<sup>[70]</sup> gefunden, liefert insofern ein erstaunliches Ergebnis, als das die angegebenen Produktverhältnisse sowohl von DIELS (**76a** : **76b** = 3 : 1) als auch von LEGOFF (**76a** : **76b** = 15 : 1) nicht reproduzierbar sind. Statt dessen kann in allen durchgeführten Versuchen **76b** als Hauptprodukt isoliert werden (**76a** : **76b** = 1 : 7, Verhältnis an isolierter Ausbeute).

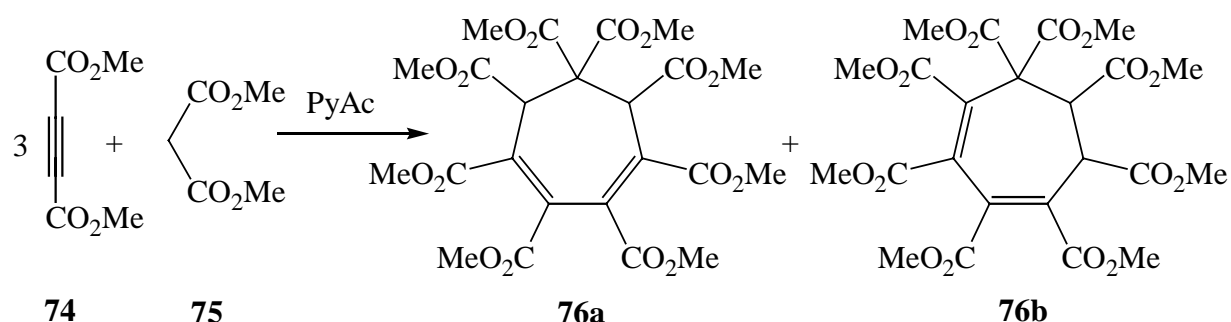


Abb. 44: Synthese von **76a** und **76b**

Die Strukturzuordnung kann hier einfach durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie erfolgen, da **76a** nur ein breites Signal bei  $\delta = 5.08$  für beide Allylprotonen zeigt, während **76b** jeweils ein Dublett ( $J = 1.3$  Hz) bei  $\delta = 5.15$  (Allylproton) und  $\delta = 4.71$  (Proton an C-7) liefert. **76a** scheint dabei mit **76b** im Gleichgewicht zu stehen, da selbst nach dreimaligem Umkristallisieren von **76b** der Anteil an **76a** nicht mehr verändert werden konnte (die <sup>1</sup>H NMR-Analyse zeigt weiterhin das breite Allylsignal bei  $\delta = 5.08$ , wobei die Mengen durch Analyse der Integrale auf ca. 10 % abgeschätzt werden können).

Von **76a** konnten durch Rekristallisation aus Diethylether für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 45). Auffällig ist starke Verdrillung der Doppelbindungen gegeneinander (Winkel ca. 40°), die durch die starke sterische Hinderung der Methylestergruppen verursacht wird.

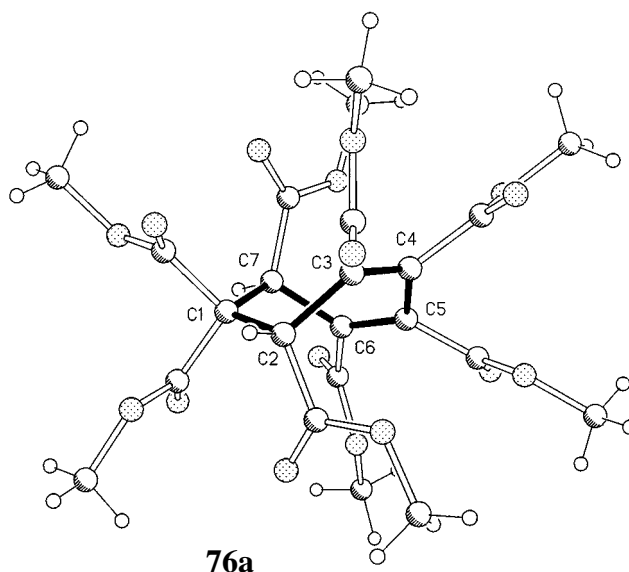


Abb. 45: Röntgenstruktur von **76a**

Für den Mechanismus dieser Reaktion ist bereits 1942 von DIELS ein interessanter Vorschlag gemacht worden,<sup>[70]</sup> ohne daß ihm dabei die wahre Struktur von **76a** (bzw. **76b**) bekannt war. Der folgende Mechanismus basiert im wesentlichen auf den von DIELS gemachten Beobachtungen.

Da seit 1932 bekannt ist, daß tertiäre heterocyclische Basen (Pyridin,  $\alpha$ -Picolin, Chinolin, etc.) mit 2 Molekülen **74** zu charakteristischen Addukten zusammentreten,<sup>[71]</sup> kann angenommen werden, daß unter der Wirkung von Pyridin 2 Moleküle **74** zu einer aus 4 C-Atomen bestehenden Kette mit zwei Doppelbindungen und einem freien Elektronenpaar zusammengeschlossen werden (Abb. 46), welche sich dann in ionischer Bindung an das N-Atom der Base anlagert (Addukt **77**).

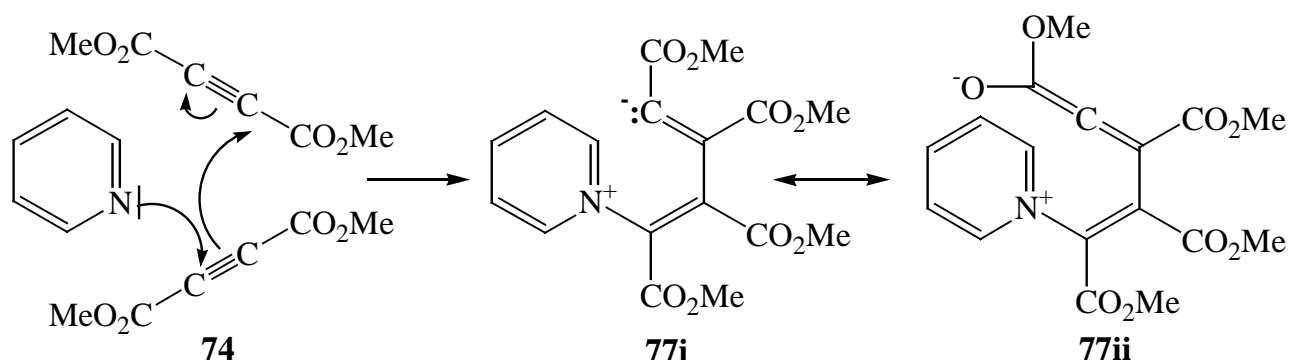


Abb. 46: Bildung von Addukt **77**

Dann wird das dritte Molekül **74** an das negativ geladene C-Atom von Addukt **77i** gebunden, so daß Addukt **78** gebildet wird (Abb. 47).

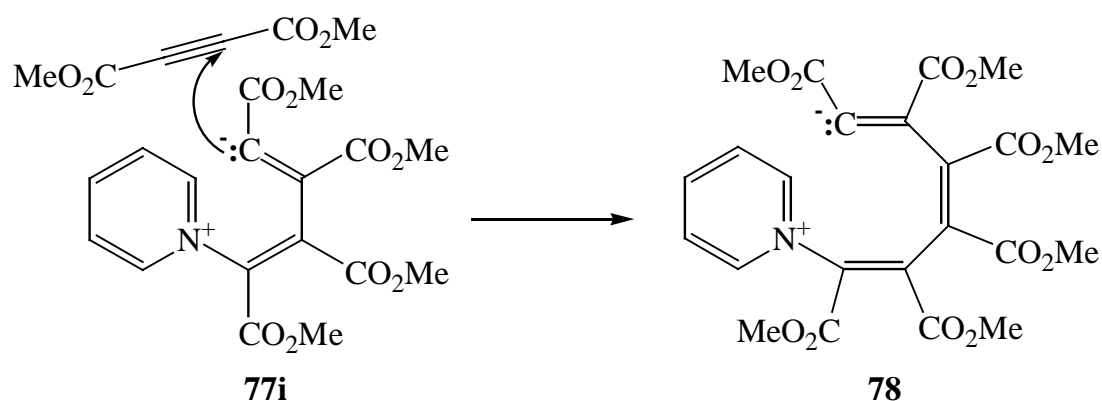


Abb. 47: Bildung von Addukt **78**

Dann erfolgt eine Protonierung von **78** durch den Malonester **75**. Das resultierende Malonat greift den äußeren Kohlenstoff der aus 6 C-Atomen bestehenden Kette von **79** nucleophil an und bildet Addukt **80**. Es folgt eine 1,3-H-Verschiebung (C-1 ist stärker acid als C-3) zu Addukt **81**, welches C-7 nucleophil unter Bildung von **76b** angreift (Abb. 48).

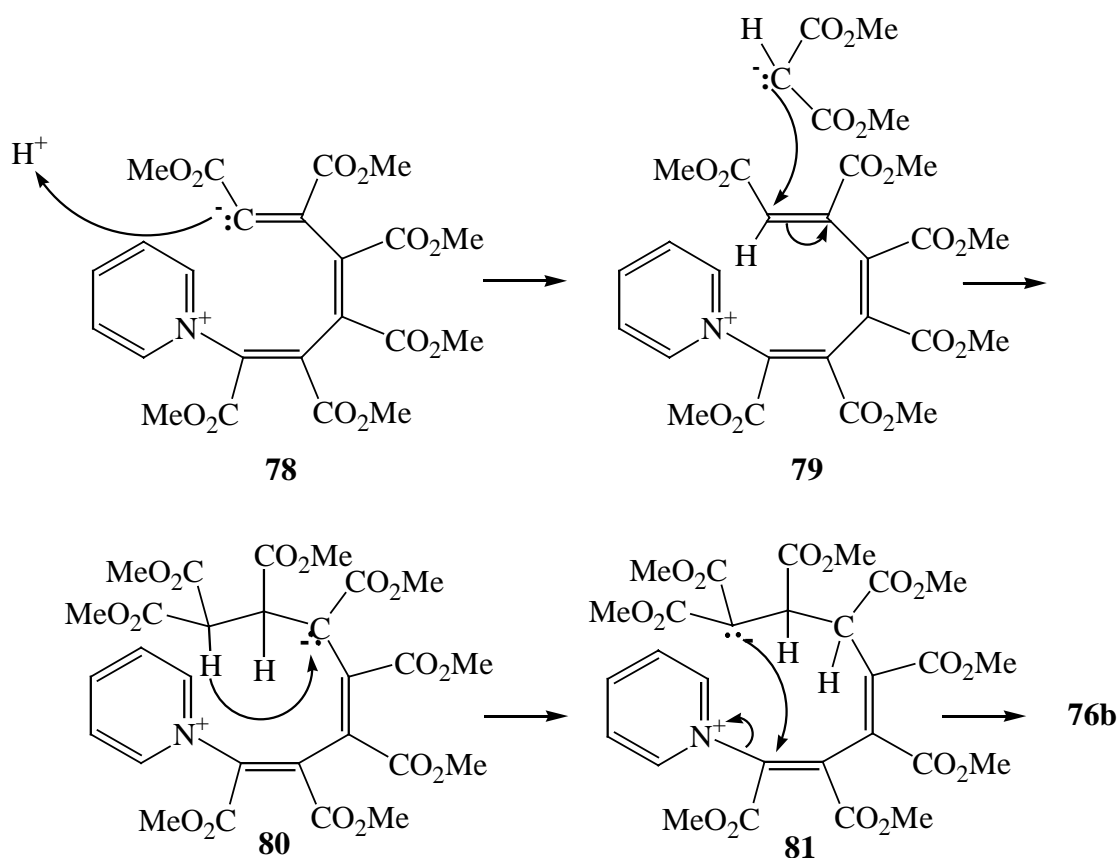


Abb. 48: Bildung von **76b**

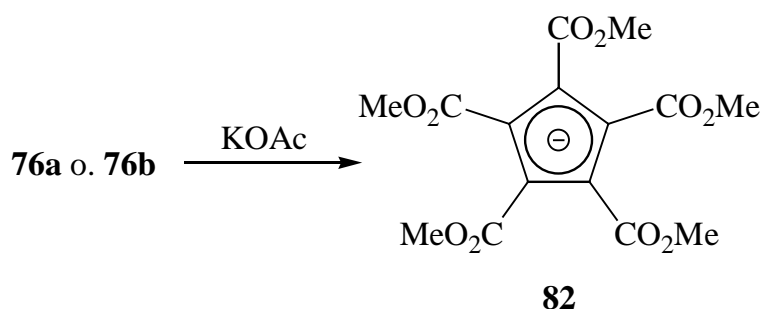
Dieser Mechanismus erklärt auch in zufriedenstellender Weise die Beobachtung, dass **76b** das überwiegende Produkt dieser Synthese ist. Isomer **76a** könnte anschließend durch baseninduzierte Isomerisierung aus **76b** gebildet werden.



$\text{HC}\equiv\text{C(E)E} \quad \text{E-C}\equiv\text{C(E)-E} \longrightarrow \text{Linear Polyene} \longrightarrow \text{Cycloheptatriene}^- \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{76a + 76b}$

$\text{E} = \text{CO}_2\text{Me}$

Die anschließende Umsetzung von **76a** oder **76b** mit siedender Kaliumacetat-Lösung (Abb. 50) liefert das 1,2,3,4,5-Pentacarbomethoxycyclopentadienyl-kalium (**82**) als gelbe, kristalline Substanz in 60 % Ausbeute (Versuch 3.2.3.2a). Auf das mehrfache Waschen mit H<sub>2</sub>O sollte dabei verzichtet werden, da es i. A. zu starken Ausbeuteverlusten führt.



Der Mechanismus (Abb. 51) dieser Reaktion wurde von LEGOFF dagegen recht plausibel dargestellt. Startschritt ist die Bildung des Carbanions **83** durch Deprotonierung von **76b** (bzw. **76a**) durch eine Base (Acetat), der eine interne MICHAEL-Reaktion zum Bicyclus **84** folgt. Anschließende H-Verschiebung und Ringöffnung führt dann zur Bildung von **82** und des Diesters **85**, der nach Hydrolyse leicht decarboxyliert.

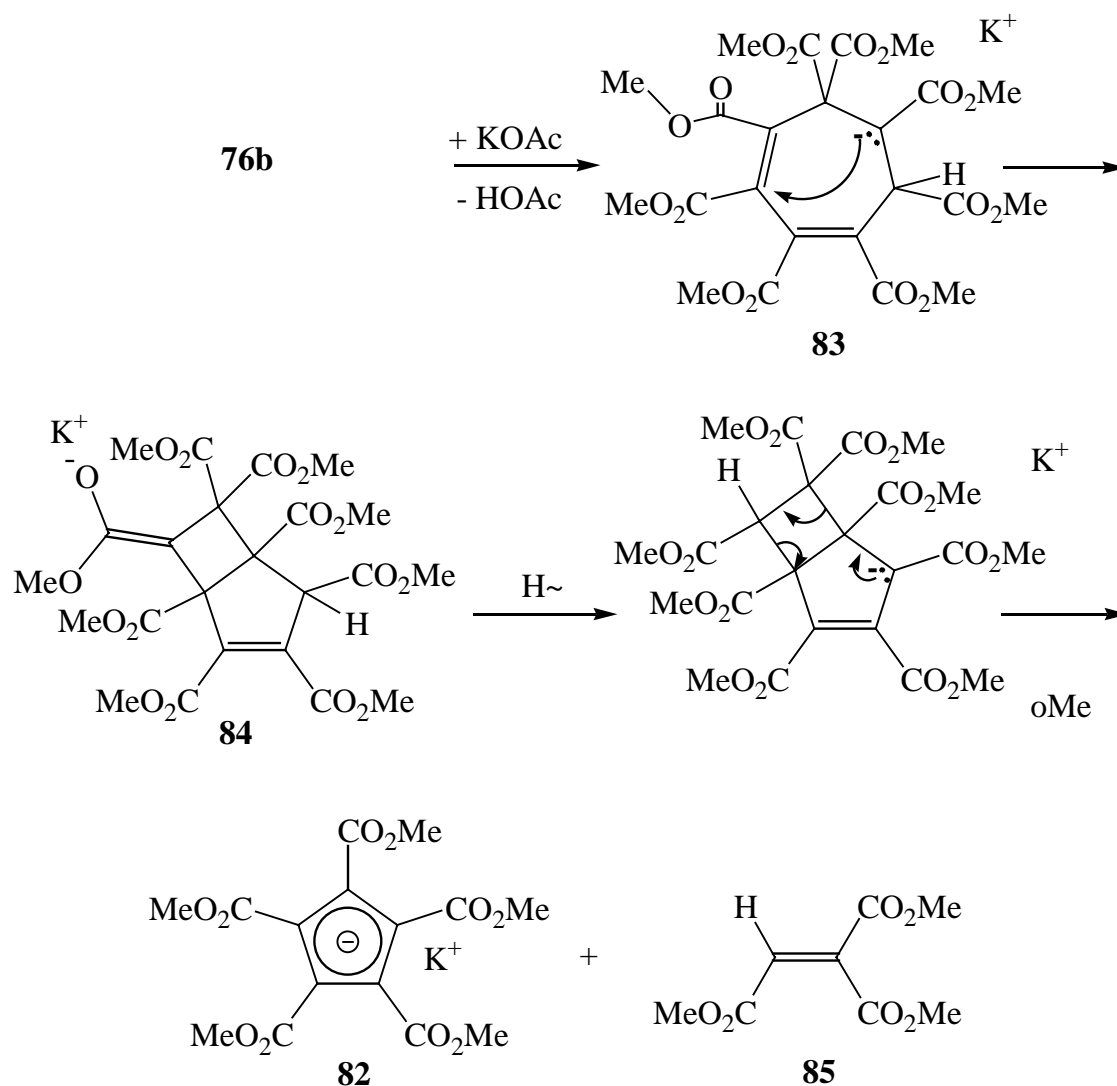


Abb. 51: Mechanismus der Bildung von **82** nach LEGOFF

Das Cyclopentadien **86** kann dann durch Lösen des Kaliumsalzes **82** in  $\text{H}_2\text{O}$  mit konz.  $\text{HCl}$  in praktisch quantitativer Ausbeute ( $>90\%$ , Abb. 52) ausgefällt werden (Versuch 3.2.3.2b). **86** ist an der Luft nur mäßig stabil und sollte daher in jedem Fall frisch hergestellt werden.

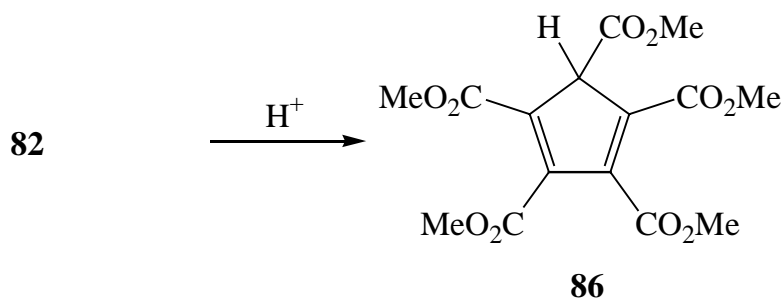


Abb. 52: Synthese von **86**

Die anschließende 4-tägige Hydrierung (Pd/C, H<sub>2</sub>) von **86** in einer Hydrier-Apparatur nach BECKER, KÖHLER und REICHARDT liefert nach GC-Analyse 2 Produkte im Verhältnis von ca. 4 : 1 mit einer Ausbeute von 98 % (Versuch 3.2.3.3). Dabei handelt es sich um die isomeren *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan (**87b**) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan (**87c**). Überraschenderweise wird das all-*cis*-Isomer **87a** nicht gebildet, obwohl es aufgrund der *cis*-Addition bei der katalytischen Hydrierung zu erwarten gewesen wäre (Abb. 53). Dies ist aber im nachhinein als glücklicher Umstand zu werten, da aus **87a** wieder nur **43a** hätte gebildet werden können und sich dieses schließlich nicht in ein entsprechendes Halogenderivat umwandeln läßt (s.o.). **87b** und **87c** sind bisher mit keiner der bekannten Trennmethode zu separieren gewesen (die einzige Trennung war mittels GC zu erzielen, Säulenchromatographie an Kieselgel führte nur zur Anreicherung von jeweils einem Isomer), so daß alle nachfolgenden Reaktionen mit dem Isomerengemisch aus **87b** und **87c** erfolgt sind.

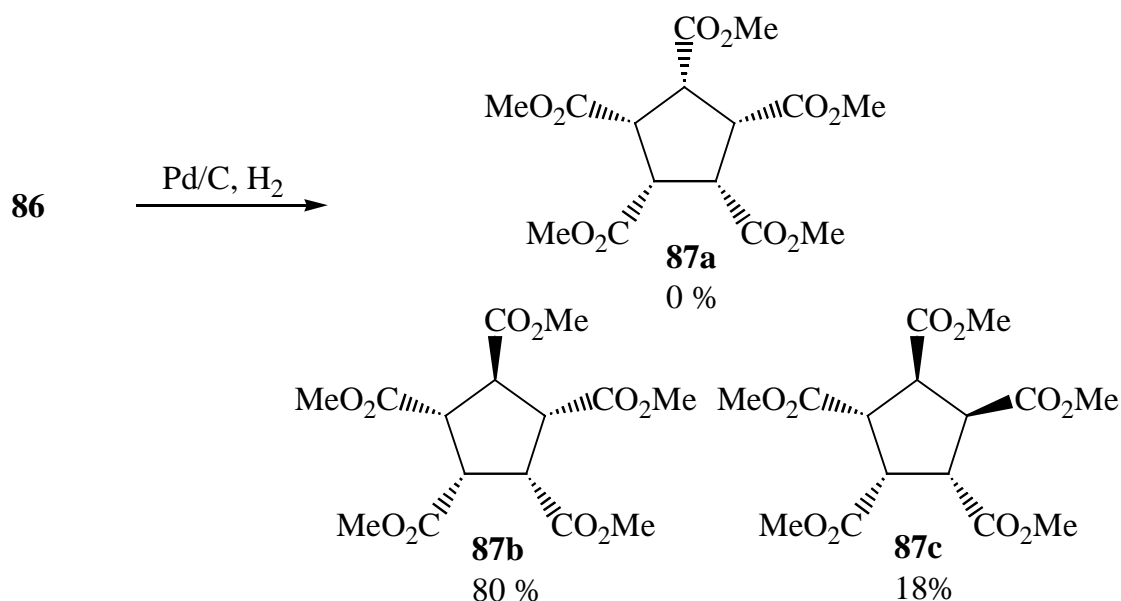


Abb. 53: Synthese von **87b** und **87c**

Das **87b** als Hauptprodukt erkannt werden konnte, ist dem Umstand zu verdanken, daß **87b** nach monatelangem Stehen aus dem hochviskosen Isomerengemisch zu kristallisieren beginnt und nach Umkristallisation aus Diethylether für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle liefert (Abb. 54). Nach erneuter GC-Analyse und Vergleich der Retentionszeiten läßt sich **87b** dann als das Hauptisomer erkennen.

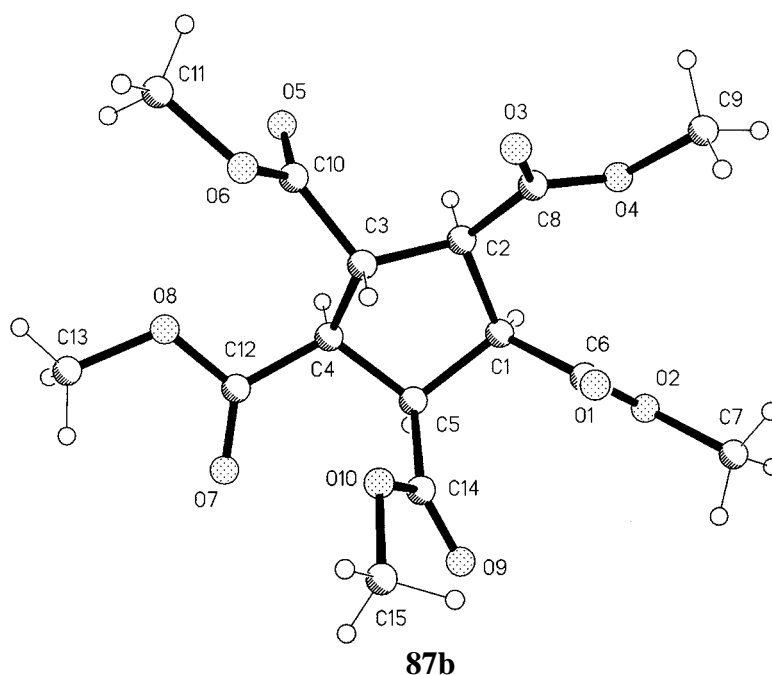


Abb. 54: Röntgenstruktur von **87b**

Man kann an **87b** erkennen, daß sich **86** mit der Seite an den wasserstoffbeladenden Katalysator nähert, die auch die Estergruppe trägt. Dies ist insofern überraschend, als eigentlich eine Annäherung mit der sterisch weniger gehinderten Seite zu erwarten gewesen wäre.

Die Strukturzuordnung für **87c** kann dagegen nur indirekt erfolgen, da bisher keine Reinsubstanz isoliert werden konnte. Da jedoch bekannt ist, das katalytische Hydrierungen an Pd immer *cis*-Produkte liefern, sind nur die 3 Isomeren **87a-c** denkbar. Das all-*cis*-Produkt **87a** kann dann durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie nach Anreicherung eines Isomers (s.o.) ausgeschlossen werden, da in keinem Fall eine erhöhte Intensität von nur 2 Signalen (aufgrund der Symmetrie jeweils ein Singulett für Ring- und  $\text{OCH}_3$ -Protonen) beobachtet werden konnte. Die Anreicherung lieferte jedoch in beiden Fällen komplizierte NMR-Spektren. Den einzig direkten Hinweis auf die Struktur liefert die GC/MS-Analyse durch das Auffinden von 2 Substanzen der Masse 360.

Die Reduktion des Isomerengemisches **87b/87c** mit  $\text{LiAlH}_4$  (Abb. 55) liefert in max. 50 % isolierter Ausbeute (Versuch 3.2.3.4) das entsprechende Gemisch aus *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (**43b**) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (**43c**). Die Methode von GRIFFIN (siehe Kap. 2.1) hat dabei nur zu schlechten Ausbeuten geführt, vorteilhaft können jedoch Diethylether bzw. THF eingesetzt werden (Ausbeute: 50 %). Erneut besteht das Hauptproblem in der Isolierung der Alkohole **43b**

und **43c**, da sie sehr gut wasserlöslich, aber praktisch unlöslich in allen org. Lösungsmitteln sind (Ausnahmen: Methanol, Ethanol, Isopropanol, DMF). Da **43b** und **43c** in Diethylether bzw. THF unlöslich sind, können sie zusammen mit den entstandenen anorg. Salzen abfiltriert werden und dann durch Heißextraktion mit Methanol oder besser Isopropanol (Vorteil: geringere Löslichkeit der anorg. Salze) isoliert werden, wobei die vollständige Entfernung des Extraktionsmittels auch nach Wochen im Hochvakuum nicht möglich ist. Auch auf dieser Stufe ist das Trennen der Isomeren bisher nicht möglich gewesen.

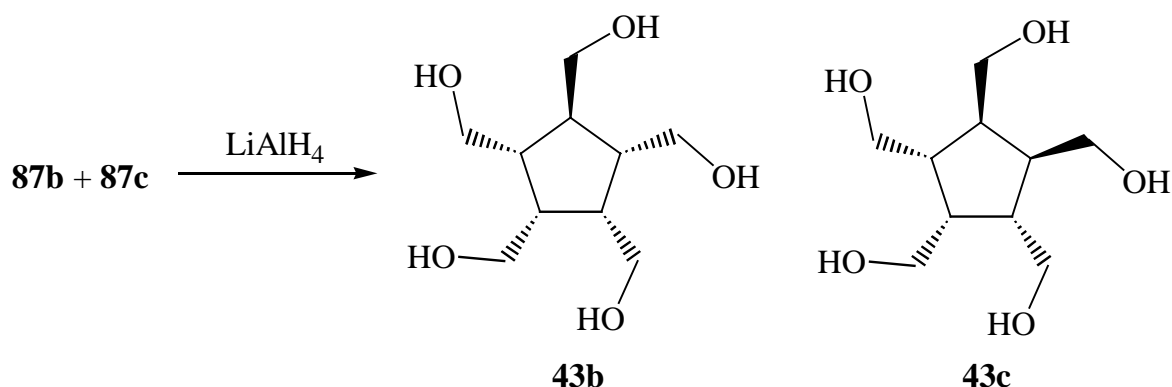


Abb. 55: Synthese von **43b** und **43c**

Auch bei den Alkoholen **43b** und **43c** kann die Strukturzuordnung aufgrund fehlender Reinsubstanzen nur indirekt erfolgen. Jedoch läßt die Erfahrung mit LAH-Reduktionen den Schluß zu, daß keine Änderung der Stereochemie der Ringprotonen des Fünfringes stattfindet. Der Vergleich mit den  $^1\text{H}$  NMR-Daten von **43a** (nur 2 Singulets) zeigt außerdem, daß in dem Gemisch kein **43a** vorhanden ist. Man erkennt stattdessen 3 Signalgruppen im Bereich von  $\delta = 1.63\text{--}2.52$  (Verhältnis = 2 : 2 : 1) für die Ringprotonen, was gut mit dem zu erwartenden Spektrum für das Hauptisomer **43b** korreliert. Gleiches gilt für das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum des Gemisches, das jeweils 3 Signale für die Ringkohlenstoffatome ( $\delta = 45.5, 46.0$  und  $46.7$ ) sowie 3 Signale für die Hydroxymethylkohlenstoffatome ( $\delta = 60.0, 63.2$  und  $65.5$ ) zeigt. Die Signale für das Isomer **43c** waren dagegen in beiden Fällen nicht eindeutig zuzuordnen.

### 2.2.5 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(bromomethyl)cyclopentan (**69b**) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(bromomethyl)cyclopentan (**69c**)

Die Versuche zur Gewinnung der Bromide **69b** und **69c** wurde mit den gleichen Methoden durchgeführt, die bei dem Versuch der Synthese von **69a** in Kap. 2.2.2 zur Anwendung gelangt

sind. Deshalb wird auf die Versuche, die nicht erfolgreich waren, in diesem Kapitel nur kurz eingegangen.

Die Bromierung mit HBr liefert erneut keine Pentabromide (Versuch 3.2.5.4), die durch GC/MS-Analyse beobachtete Produktverteilung (und Menge) entspricht im wesentlichen der in Kap. 2.2.2 dargestellten (breite Variation im Bromierungsgrad und Anwesenheit von Hydroxymethylgruppen [ $^1\text{H}$  NMR-Signale bei  $\delta = 4.0\text{--}5.0$ ]).

Die Bromierung mit  $\text{PBr}_3$  (Versuch 3.2.5.3) bzw.  $\text{SOBr}_2$  (Versuch 3.2.5.5) in verschiedenen halogenierten Lösungsmitteln führt ebenfalls nicht zum Erfolg, hier dürfte wiederum die Unlöslichkeit von **43b/43c** in allen verwendeten Lösungsmitteln das Hauptproblem darstellen.

Da die Bromierung von **43a** mit  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$  wenigstens zu einer Reaktion geführt hatte (Bildung von **70**), war diese die potentiell erfolgversprechendste Halogenierungsreaktion. Auch sie hat jedoch unter den zuerst verwendeten Bedingungen (Vorlegen der Alkohole **43b** und **43c** in verschiedenen Lösungsmitteln, dann Zugabe von  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$ ) zu keinem Ergebnis geführt. Durch Veränderung der Reaktionsführung (Vorlegen von  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$ , Zugabe von **43b/43c** in sehr kleinen Portionen zum siedenden Gemisch) konnten die dann zu erzielenden Ausbeuten nach Chromatographie an Florisil<sup>®</sup> (60-100 Mesh) von anfangs 20 % auf schließlich 73 % gesteigert werden (Versuch 3.2.5.1, Abb. 56).

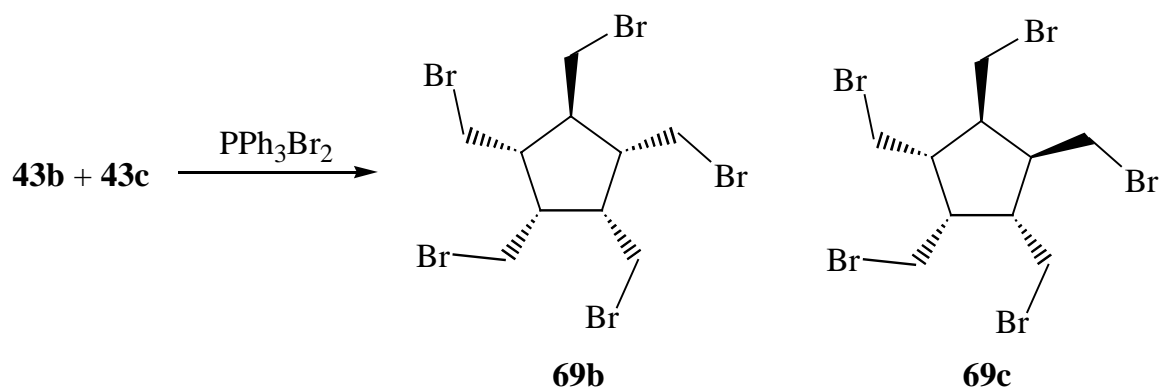


Abb. 56: Synthese von **68b** und **68c**

Das Gemisch aus **69b** und **69c** kann unter strengem Lichtausschluß, unter  $\text{N}_2$  und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  nur sehr begrenzt aufbewahrt werden, Zersetzung wird selbst unter diesen Bedingungen schon nach 12 h beobachtet (Gelbfärbung des ursprünglich farblosen hochviskosen Gemisches). Auch auf dieser Stufe gelingt eine Trennung der Isomeren nicht (mit Dünnschichtchromatographie ist nur eine Substanz erkennbar), Hinweise auf das Vorhandensein eines Gemisch liefert erneut die GC/MS-Analyse, sowie die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie, da für das Gemisch insgesamt 12 C-Signale zu beobachten sind (für **69b** und **69c** aufgrund ihrer Symmetrie jeweils 6 Signale).

Dies kann ebenfalls als ein indirekter Hinweis auf die Struktur von **43b/43c** bzw. **87b/87c** gewertet werden.

Als letzte Methode wurde außerdem der Weg über die Bromierung der THP-Ether (**71b/71c**, Versuch 3.2.3.5) versucht. Sie liefert ebenfalls das gewünschte Isomerengemisch **69b/69c** in allerdings max. 10 % Ausbeute (Abb. 57), so daß diese Reaktion nicht wieder zur Anwendung kam (Versuch 3.2.5.2). Als wesentliches Problem hat sich dabei die Unzuverlässigkeit dieser Reaktion herausgestellt, da nur in 50 % der Versuche auch Produkt erhalten wurde.

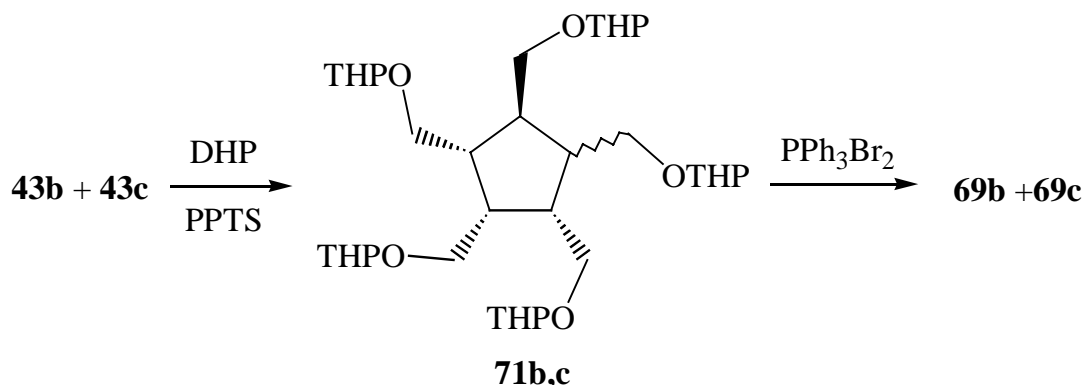


Abb. 57: Synthese von **69b** und **69c** über die THP-Ether **71b** und **71c**

Auch bei diesem Syntheseweg kann der Strukturbeweis nur unter der Annahme erfolgen, daß die Reaktionen unter Erhalt der Stereochemie am Fünfring erfolgen (insbesondere die NMR-Spektren der THP-Ether **71b** und **71c** sind aufgrund der mit der THP-Gruppe eingeführten chiralen Zentren sehr unübersichtlich und lassen keine genaue Analyse zu).

Mit der erfolgreichen Synthese von **69b** (bzw. **69c**) sind nun zwei Vorstufen verfügbar, die die Möglichkeit eröffnen, das [5]Radialen (**4**) durch Dehydrobromierung herzustellen. Diese Versuche werden in Kap. 2.2.7 vorgestellt.

Die Synthese von entsprechenden chlorierten bzw. iodierten Verbindungen ist analog den all-*cis*-Verbindungen (Kap. 2.2.2) nicht gelungen (Versuche 3.2.6.1-3), jedoch kann die Bildung des Gemisches von **73b** und **73c** (Abb. 58) durch Reaktion von **43b/43c** mit einem Gemisch aus rotem Phosphor/ $\text{I}_2$ <sup>[62]</sup> (Versuch 3.2.6.4) durch NMR-Analyse des Rohproduktes nachgewiesen werden (im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum sind die Signale bei  $\delta = 60.0\text{--}66.0$  [Hydroxymethylgruppen] verschwunden, stattdessen werden Signale bei  $\delta = 0.0\text{--}17.0$  für die Iodmethylkohlenstoffatome beobachtet).

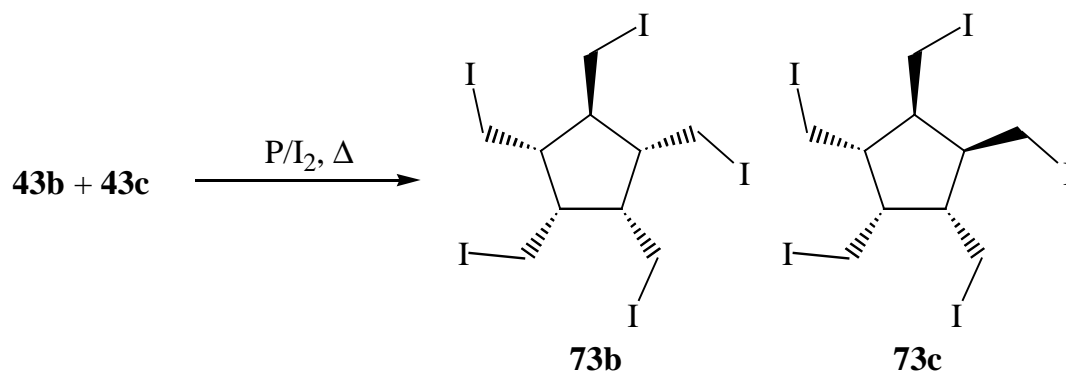


Abb. 58: Die Bildung von **73b** und **73c**

Die Isolierung der Reinsubstanzen scheiterte jedoch bisher, da sich **73b/73c** schnell zersetzt (nach Chromatographie an Kieselgel kann **73b/73c** anhand neu aufgenommener NMR-Spektren nicht mehr nachgewiesen werden). Die lange bekannte Instabilität der C-I-Bindung, die leichte Abspaltbarkeit von HI und die daraus resultierende Abnahme der sterischen Hinderung in **73b/73c** sind dafür verantwortlich.

## 2.2.6 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (**48b**) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (**48c**)

Da sich bei der Synthese von **48a** die Reaktion von Acetylchlorid mit **43a** als die beste Methode erwiesen hatte, wurde diese auch zur Synthese des Gemisches aus **48b** und **48c** angewendet (Abb. 59). Sie liefert auch hier mit 90 % hervorragende Ausbeuten, allerdings bleibt der Nachteil, daß wieder ein untrennbares Isomerengemisch entsteht (Versuch 3.2.7.2).

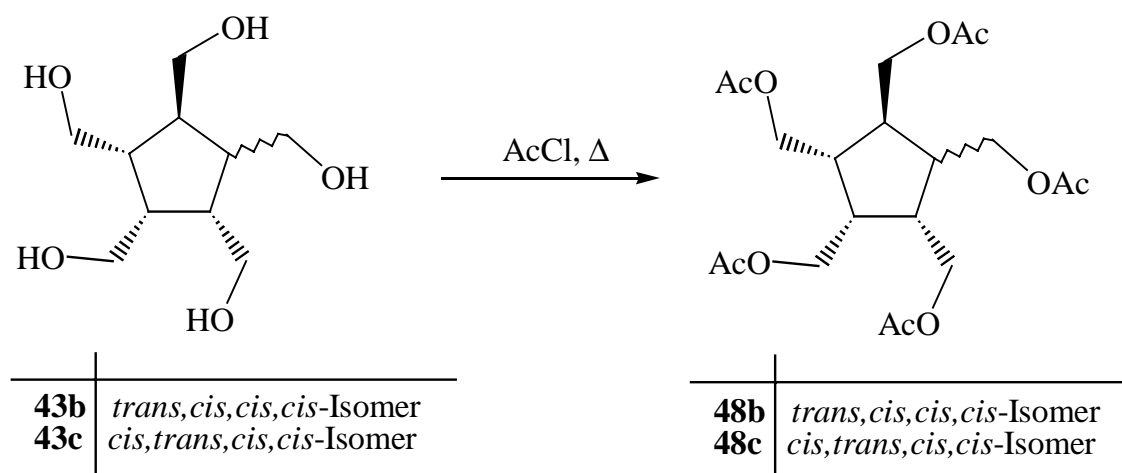


Abb. 59: Synthese von **48b** und **48c**



Auch hier erfolgt der Strukturbeweis von **48b** und **48c** im wesentlichen indirekt. Die GC/MS-Analyse liefert dabei den Beweis, daß zwei Acetate der Masse  $m/z = 430$  gebildet werden. Der Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR-Daten von **48a** mit den Daten des Gemischs zeigt außerdem das Fehlen von **48a** an (im Gemisch werden die zu **48a** gehörenden Signale bei  $\delta = 2.68$  und  $4.22$  nicht beobachtet), so daß als einzig sinnvolle Strukturen **48b** und **48c** angenommen werden können. Die Analyse der  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten liefert dagegen nur für Ring- und  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatome die erforderliche Anzahl der Signale (jeweils 3 pro Isomer), die Kohlenstoffatome der Acetoxygruppen werden wohl aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht alle beobachtet.

Die ebenfalls versuchten Synthesen der entsprechenden Methylxanthogenate **49b** und **49c** verliefen dagegen erneut erfolglos (Versuche 3.2.8.1 und 3.2.8.2).

### 2.2.7 [5]Radialen (**4**) aus **69b** bzw. **69c** durch 1,2-Dehydrobromierung

Nachdem die Synthese von **69b** und **69c** (jedoch nicht **69a**) nach vielen Schwierigkeiten gelungen war, mußte sich nun zeigen, ob **4** durch 1,2-Dehydrobromierung zugänglich ist. Dabei sind im wesentlichen zwei Reaktionsdurchführungen möglich, da die Eliminierung sowohl in Lösung als auch in der Gasphase erfolgen kann.

Als erstes wurde die Eliminierung in Lösung nach der Methode von GRIFFIN<sup>[27]</sup> durchgeführt (Abb. 60). Dazu wurde das Gemisch von **69b** und **69c** in Ethanol gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Natriumethanolat versetzt (Versuch 3.2.9.1). Nach 36 h wurden entstandene Produkte durch Codestillation mit Ethanol von überschüssigem Natriumethanolat befreit. Das Destillat wurde dabei in einer Kühlfalle ( $-196^\circ\text{C}$ ) aufgefangen, die anschließende GC/MS-Analyse lieferte jedoch keine Hinweise auf die Bildung von **4**. Dies kann auf die zu erwartende hohe Reaktivität von **4** bei  $0^\circ\text{C}$  zurückgeführt werden, sie wird auch bei den anderen Stammverbindungen **2**, **3** und **5** beobachtet. Die Veränderung der Reaktionszeit (4-36 h) führte dabei zu keiner Verbesserung des Ergebnisses. Auch der Versuch, das vielleicht intermediär entstehende **4** durch eine DIELS–ALDER-Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**74**) abzufangen (Zugabe von **74** nach der Destillation), scheiterte, so daß als Erklärung zwei Möglichkeiten vorliegen: Entweder wird **4** durch diese Reaktion nicht gebildet oder **4** ist bei  $0^\circ\text{C}$  zu reaktiv und reagiert vor der Destillation zu einem Polymer oder anderen Folgeprodukten ab.

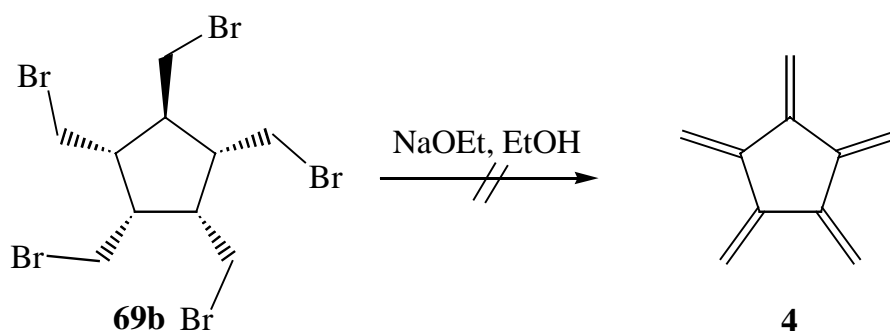


Abb. 60: Versuchte Synthese von **4** durch Eliminierung mit NaOEt

Gasphaseneliminierungen haben gegenüber Reaktionen in Lösung einen wichtigen Vorteil. Sollte **4** gebildet werden, kann es sofort aus dem Reaktionsraum entfernt und in eine Kühlfalle gesaugt werden. Als Apparatur kam der von DORKO<sup>[22]</sup> bzw. GRIFFIN<sup>[24]</sup> zur Synthese von **2** beschriebene Aufbau zur Anwendung. Er besteht im wesentlichen aus einem U-Rohr, das zu einem Drittel mit KOH gefüllt ist, sowie 3 hintereinander geschalteten Kühlfallen, deren Temperaturen -30, -78 und -196 °C betragen und an eine Vakuumpumpe (0.1 mbar) angeschlossen sind. DORKO's weitere Durchführung konnte jedoch nicht angewendet werden, da das Gemisch aus **69b** und **69c** als hochviskose Flüssigkeit nicht zugetropft werden kann. Statt dessen wird das Gemisch aus **69b** und **69c** in wenig Diethylenglykol-dibutylether gelöst und dann innerhalb weniger Minuten zu dem auf 150 °C erhitzten KOH getropft. Alle flüchtigen Reaktionsprodukte (und der Ether!) werden dabei in der zweiten Kühlfalle (-78 °C) aufgefangen. Wird die Etherlösung auf das Kaliumhydroxid getropft, ist eine sofortige Reaktion durch Schwarzfärbung der betreffenden Stellen erkennbar. Die NMR-Analyse aller drei Kühlfallen zeigt jedoch außer Signalen für Diethylenglykol-dibutylether keine Signale für **4** bzw. Dimere oder Oligomere (Abb. 61). Auch hier kann durch Vorlegen von **74** in den Kühlfallen kein DIELS–ALDER-Produkt detektiert werden (Versuch 3.2.9.2). Somit kann ausgeschlossen werden, daß sich unter diesen Bedingungen **4** gebildet hat, die Beobachtung der Schwarzfärbung kann z. B. auf Zersetzung oder Polymerbildung zurückzuführen sein.

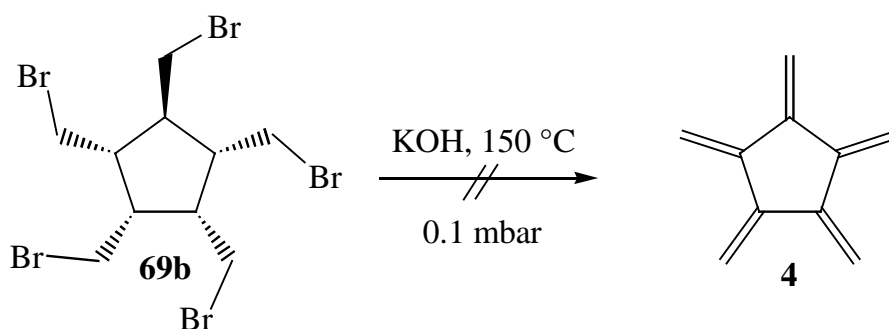


Abb. 61: Versuchte Synthese von **4** durch Eliminierung mit KOH

Ein wesentlicher Grund für das Versagen dieser beiden Reaktionen könnte dabei in der Geometrie des Fünfringes begründet sein. Wie MORADPUR und DIVE<sup>[40]</sup> bereits an der mißlungenen Synthese von **41** gezeigt haben, ist nach Bildung von zwei C–C-Doppelbindungen durch Basen eine Umlagerung einer C–C-Doppelbindung (Abb. 62) möglich (im Gegensatz dazu ist dies bei der Bildung von **2** oder **3** sehr unwahrscheinlich, da es zu stark erhöhter Ringspannung führen würde). Somit ist der Erfolg der Synthese von der Geschwindigkeit der Eliminierungsschritte abhängig. Sind diese schneller als die Umlagerung, so könnte [5]Radialen (**4**) gebildet werden, ist jedoch die Umlagerung die schnellere Reaktion, so ist die Synthese von **4** durch baseninduzierte Eliminierung wenig wahrscheinlich.

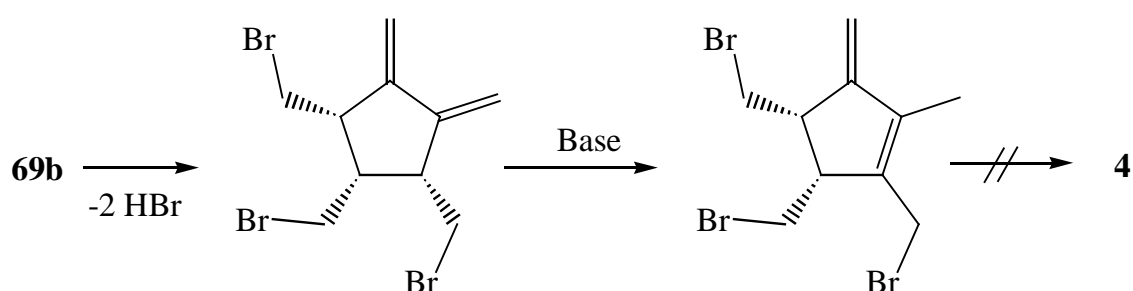


Abb. 62: Mögliche Umlagerung bei der Reaktion von **68b** mit KOH

Die von DENIS 1980 entwickelte Methode, an Chromosorb W adsorbiertes Kalium-*tert*-butoxid zur Eliminierung von Halogenwasserstoff zu verwenden,<sup>[72]</sup> ist von BILLUPS seit 1984<sup>[73,74]</sup> für die Synthese von hochreaktiven Verbindungen wie z. B. Methylencyclopropen (**88**, Abb. 63) eingesetzt worden und ist eine nützliche Variante der Dehydrohalogenierung. Diese Methode hat die Vorteile, daß die Edukte nur kurze Zeit mit der fein verteilten Base in Berührung kommen und das sich kein Lösungsmittel in den Kühlfallen wiederfindet. Als Nachteil der Methode ist jedoch die Tatsache anzusehen, daß die Edukte eine ausreichende Flüchtigkeit besitzen müssen.

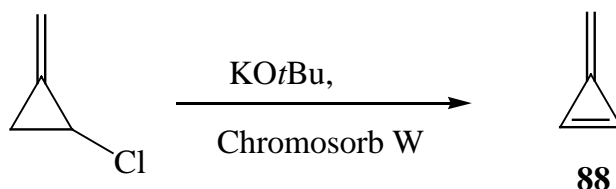


Abb. 63: Synthese von Triafulven (**88**) nach BILLUPS

Der Versuchsaufbau entspricht dabei im wesentlichen dem von DORKO.<sup>[22]</sup> Die Beladung des Chromosorb W (45-60 mesh/non acid-washed) erfolgt dabei folgendermaßen: Der Träger wird in

THF suspendiert, mit Kalium-*tert*-butoxid versetzt und die Suspension 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des THF und Trocknen im Vakuum (bis zur Gewichtskonstanz) kann das beladene Chromosorb W in der Apparatur in Abb. 64 eingefüllt werden: Die Säule wird erst mit 5 cm Glaswolle (E), dann mit 4 cm unbeladenem (D), dann mit 6 cm KOtBu beladenem (D) und schließlich wieder mit 3 cm unbeladenem Chromosorb W gefüllt (D). Die Kühlfalle "F" wird mit einer Temperatur von ca.  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  zum Ausfrieren von *tert*-Butanol gebraucht, die Kühlfallen "H" werden auf  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt (Ausfrieren der Reaktionsprodukte in der Kühlfalle mit angeschmolzenem NMR-Rohr).

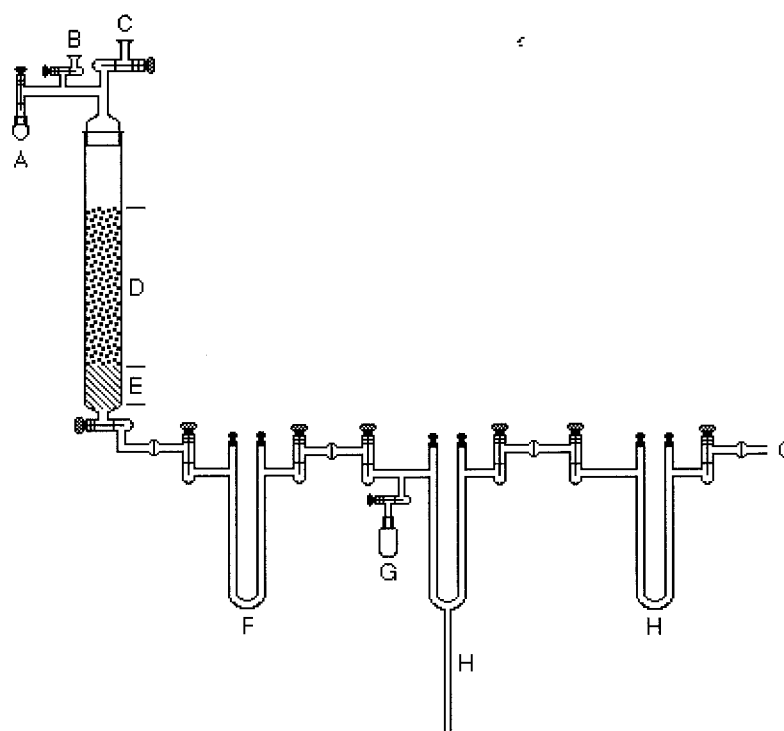


Abb. 64: Apparatur zur Gasphaseneliminierung mit KOtBu nach BILLUPS<sup>[75]</sup>

Das Gemisch aus **69b** und **69c** wird dann im Kolben A vorgelegt und durch langsames Hochheizen (Heizband) im Hochvakuum (0.05 mbar) verdampft. Die Stabilitätsgrenze von **69b** (bzw. **69c**) ist bei ca.  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht, danach beginnen sich die Bromide zu zersetzen. Das Hauptproblem ist hier, daß sich die Pentabromide **69b** und **69c** unter diesen Bedingungen nur in sehr geringen Maßen verdampfen lassen (nach 2 h bei ca.  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 0.05 mbar verbleibt immer noch  $> 90\%$  der Startmenge im Kolben A, wobei es sich schon teilweise um Zersetzungsprodukte handelt). In der basenbeladenen Chromosorb W-Schicht ist eine Verfärbung erkennbar, die aber sowohl durch Reaktion mit **69b** (bzw. **69c**) als auch mit deren Zersetzungsprodukten

entstehen kann. Im abgeschmolzenen NMR-Rohr lassen sich jedoch kein [5]Radialen (**4**) bzw. andere Produkte nachweisen (Versuch 3.2.9.3, Abb. 65).

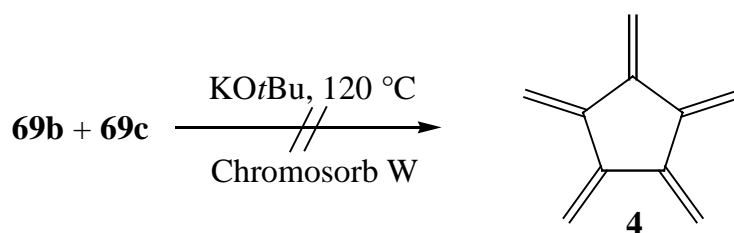


Abb. 65: Eliminierung von **69b/69c** mit an Chromosorb W adsorbiertem KOtBu

Diese Methode hat aber trotz des negativen Ergebnisses noch Potential, denn bei Verwendung eines deutlich besseren Vakuums ( $\ll 0.01$  mbar, Temp.  $< 100$  °C) ist hier vielleicht doch noch der Nachweis der Bildung von **4** möglich.

Die nächste Möglichkeit zur Synthese von **4** mit Hilfe einer 1,2-Dehydrobromierung kombiniert die Vorteile der Reaktion in Lösung (niedrigere Reaktionstemp.) mit denen der Gasphasenreaktion (sofortige Entfernung des Produktes aus dem Reaktionsraum). Die Apparatur in Abb. 64 kann so modifiziert werden, daß Reaktionen in Lösung möglich sind. Dazu wird einfach die Säule durch einen Dreihalskolben mit aufsteigendem Kühler ersetzt. Dann wird ein 10-facher Überschuß an KOtBu in DMSO vorgelegt und mit dem Pentabromidgemisch **69b/69c**, ebenfalls in DMSO gelöst, bei Raumtemp. versetzt. Entstehende flüchtige Produkte können innerhalb von 2 Stunden sofort nach ihrer Bildung mittels Vakuum (0.4 mbar) in eine Kühlfalle ( $-196$  °C) mit angeschmolzenem NMR-Rohr gesaugt werden. Leider läßt diese Methode jedoch keine andere Untersuchungsmethode als die NMR-Spektroskopie zu (Versuch 3.2.9.4).

Möglicherweise läßt die Apparatur jedoch eine Kopplung mit einem Massenspektrometer zu, um so die Bildung von **4** durch Beobachtung des Molekülions ( $m/z = 130$ ) nachzuweisen.

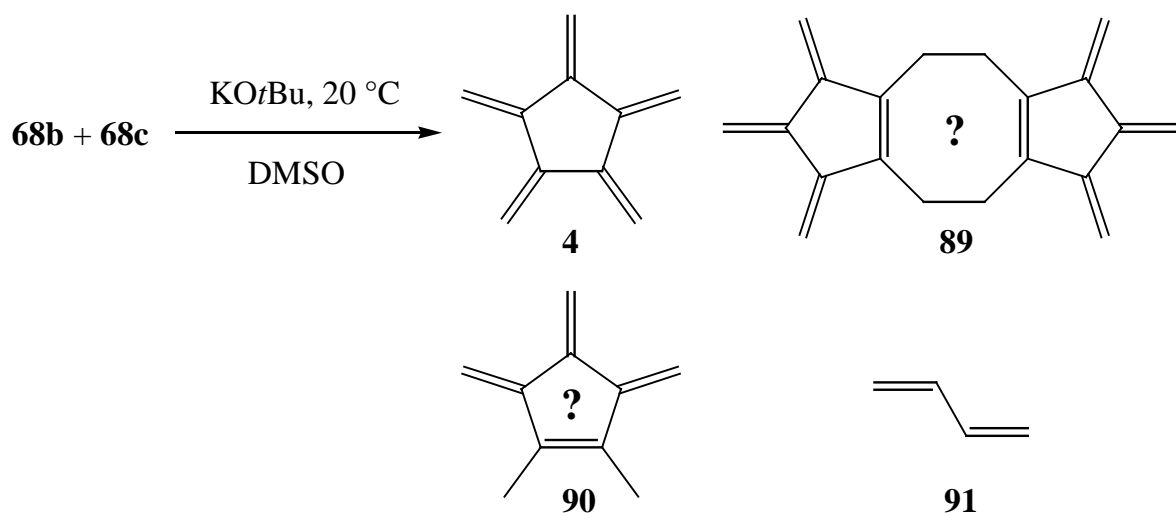


Abb. 66: Synthese von **4** durch Eliminierung mit KOtBu in DMSO

Mit dieser Methode konnte das lange gesuchte [5]Radialen (**4**) erstmals durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie in Spuren (Ausbeute  $< 1\%$ ) nachgewiesen werden (Abb. 66). Dem Hauptprodukt konnte jedoch eine eindeutige Struktur noch nicht zugeordnet werden. Es handelt sich dabei um eine Substanz, die auf jeden Fall drei nebeneinander liegende semicyclische C–C-Doppelbindungen aufweist ( $^1\text{H}$  NMR-Signale bei  $\delta = 4.70, 4.87$  und  $5.36$  mit gleicher Intensität; siehe Anhang, 4.2.1). Für seine Bildung erscheinen zwei Möglichkeiten plausibel. Es kann sich dabei erstens um das Dimer von **4**, **89**, handeln, da ein entsprechendes Dimer auch bei der Synthese des [4]Radialens (**3**) auftritt.<sup>[27]</sup> Aber auch das Dihydro[5]radialen **90** würde im Olefinbereich des NMR-Spektrum ein ähnliches Signalmuster zeigen und eine Substanz dieses Typs ist gleichfalls bereits bei der Synthese von **3** gefunden worden.<sup>[27]</sup> Unterschieden werden können diese nur im Aliphatenbereich des NMR-Spektrums, was hier jedoch durch die Verunreinigungen (DMSO, *t*BuOH) nicht möglich ist. Die Zuordnung zu einer der beiden Strukturen kann jedoch durch das Ergebnis aus Kap. 2.2.8 weiter gestützt werden, da die drei nebeneinander liegenden semicyclischen C–C-Doppelbindungen dort ein fast identisches Signalmuster aufweisen.

Die Dimerenbildung kann zwei Ursachen haben. Entweder wird **89** schon vor Erreichen der Kühlfalle gebildet oder **4** ist selbst bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  (Lagertemperatur der NMR-Lösung) noch hochreaktiv. Für die erste Annahme spricht die Beobachtung, daß sich die Intensitäten der NMR-Signale auch bei Temperaturerhöhung ( $-90\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow +20\text{ }^\circ\text{C}$ ) während der Messungen nicht wesentlich ändert. Dagegen spricht jedoch der zur erwartende hohe Siedepunkt einer solchen Verbindung (immerhin ein  $\text{C}_{20}$ -Gerüst), welcher bei einem Vakuum von  $0.4\text{ mbar}$  das Abpumpen fast unmöglich macht.

Tab. 2:  $^1\text{H}$  NMR-Daten der Radialene **2**, **3**, **4** und **5**

Radialen	LSM	$\delta (^1\text{H})$ =CH <sub>2</sub>	Lit.
[3]Radialen ( <b>2</b> )	$\text{CDCl}_3$	5.24	[22]
[4]Radialen ( <b>3</b> )	$\text{CDCl}_3$	5.05	[29]
	$\text{CHCl}_3$	5.19	[27]
[5]Radialen ( <b>4</b> )	$\text{d}_8\text{-THF}$	5.35	diese Arbeit
[6]Radialen ( <b>5</b> )	$\text{CDCl}_3$	5.30	[31]

Tab. 2 zeigt, daß die gefundene  $^1\text{H}$  NMR-Verschiebung von  $\delta = 5.35$  für **4** im Bereich der literaturbekannten Werte ( $\delta = 5.05\text{--}5.30$ ) der anderen Stammsysteme liegt. Die Tatsache, daß

hier ein leicht abweichender Wert beobachtet wird, kann zum Teil auf das verwendete Lösungsmittel ( $d_8$ -THF) zurückgeführt werden, da dieser Effekt bereits beim [4]Radialen (**3**) beobachtet werden konnte (in  $d_8$ -THF:  $\delta = 5.16$  ; in  $CDCl_3$ :  $\delta = 5.05$  ; s. Tab. 1).

$^{13}C$  NMR-Daten (siehe Anhang, 4.2.2) konnten aufgrund der bisher nur geringen Konzentration von **4** nicht gewonnen werden, die gefundenen Signale bei  $\delta = 102.5$  und  $99.9$  dürften den *exo*-Methylenkohlenstoffatomen von **89** oder **90** zuzuordnen sein. Das quartäre Signal bei  $\delta = 149.5$  kann dann einem der doppelt gebundenen Ring-Kohlenstoffe zugeordnet werden (das zu erwartende zweite Signale wird aufgrund zu geringer Intensität nicht beobachtet). Auch der Vergleich mit den durch GIAO-B3LYP/6-311\*\* relativ zu TMS berechneten  $^{13}C$ -Verschiebungen von **4** (Abb. 67) zeigt, daß es sich bei den aufgenommenen Daten um semicyclische Gruppen handeln muß, jedoch wohl nicht um die von **4** (Spektren siehe Anhang 4.2.3 und 4.2.4).

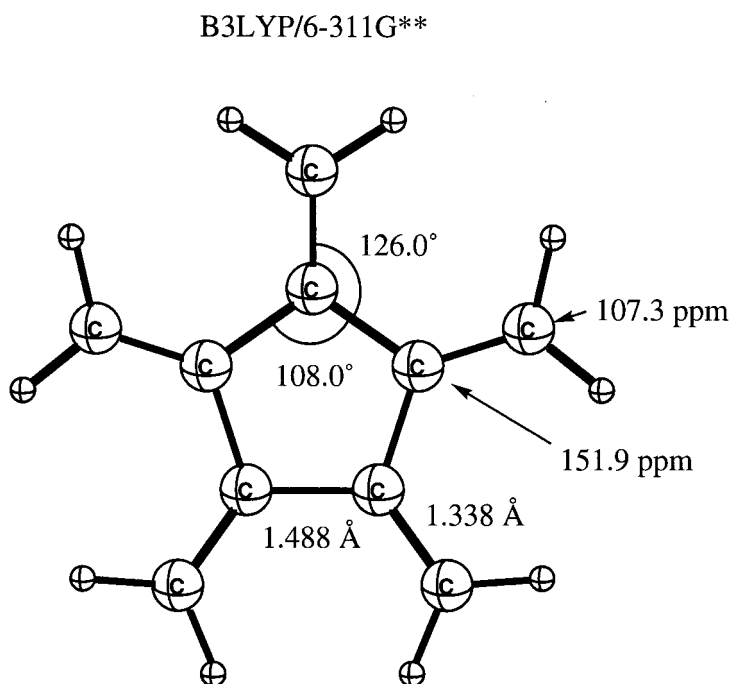


Abb. 67: Berechnete  $^{13}C$ -Verschiebung von **4** durch GIAO-B3LYP/6-311\*\*-Rechnung relativ zu TMS<sup>[76]</sup>

Außerdem werden bei dieser Reaktion größere Mengen an 1,3-Butadien (**91**) gebildet, was durch NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden kann ( $^1H$  NMR: Multipletts bei  $\delta = 6.33$ ,  $5.18$  und  $5.05$ ;  $^{13}C$  NMR: Signale bei  $\delta = 117.8$  und  $138.8$ ). Die Bildung von **91** kann bisher nicht erklärt werden, da es bei der Synthese von **3** nicht auftritt und somit aus den Pentabromiden **69b** bzw. **69c** gebildet werden muß.

Bei Wiederholung des Versuches in Diethylenglykol-dibutylether (das hochsiedende Lösungsmittel erlaubt ein besseres Vakuum) kann jedoch weder **4** noch **89** bzw. **90** durch NMR-Spektroskopie detektiert werden (es wurden nur Signale für die verwendeten Lösungsmittel sowie für *t*-Butanol gefunden).

Die Durchführung dieses Versuches in einem NMR-Rohr unter Verwendung von  $d_6$ -DMSO lieferte ebenfalls kein positives Ergebnis (Versuch 3.2.9.6), da sich die Reaktionslösung nach Zugabe von KO*t*Bu stark erwärmte und zu inhomogen war, um ein vernünftiges Spektrum zu erhalten.

Wird die Eliminierung jedoch bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (langsames Erwärmen auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 2 h) unter Argon in THF durchgeführt, kann **4** durch eine DIELS–ALDER-Reaktion indirekt nachgewiesen werden (Versuch 3.2.9.5). Um sicher zu sein, daß **4** intermediär gebildet wird, werden alle flüchtigen Komponenten der Reaktion (THF und Produkte) in eine Kühlfalle ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) destilliert und erst dort mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**74**) versetzt. Nach 24 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann durch GC/MS-Analyse die Bildung eines Monoadduktes **92** nachgewiesen werden (in Spuren sogar ein Bisaddukt **93**). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß **4** durch Eliminierung mit KO*t*Bu aus **69b** bzw. **69c** zugänglich ist (Abb. 68).

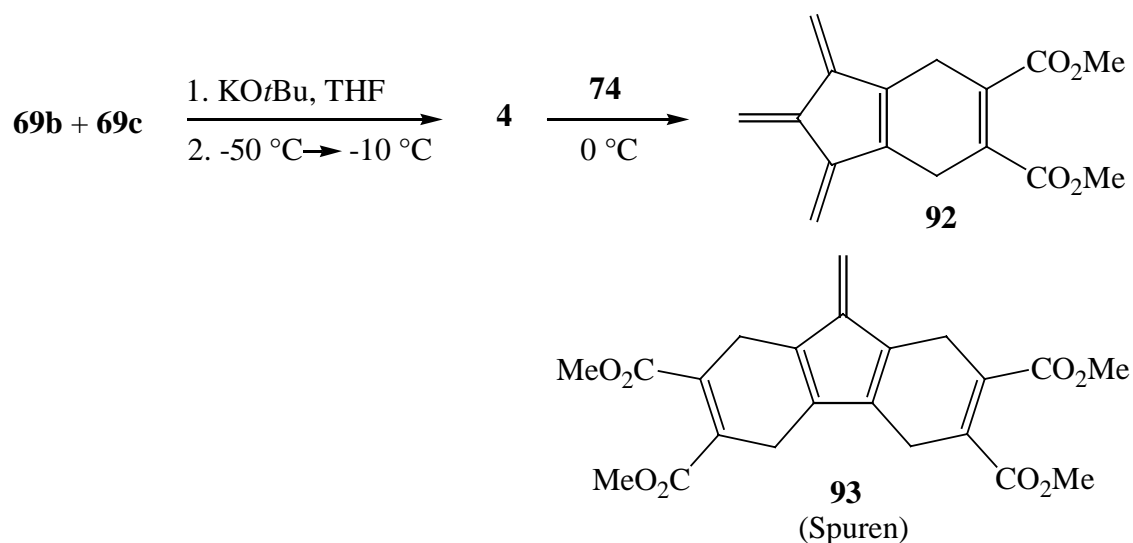


Abb. 68: Bildung der DIELS–ALDER-Addukte **92** und **93**

Die Isolierung durch Dünnschichtchromatographie ist bisher nicht gelungen, da nur äußerst geringe Mengen an **92** (und **93**) gebildet werden. Dies ist auch der Grund, daß sich **92** und **93** bisher nicht durch NMR-Spektroskopie detektieren ließen. Außerdem scheint **92** gegen Luftsauerstoff (und/oder Kieselgel) empfindlich zu sein, da nach Chromatographie an Kieselgel in keinem Fall mehr **92** durch GC/MS-Analyse nachgewiesen werden konnte.



### 2.2.8 Tris(*exo*-methylen)cyclopentan **95**

Da einzig **70** bei der versuchten Synthese von **69a** isoliert werden kann, wurde **70** ebenfalls einer Eliminierung mit KO $t$ Bu in DMSO unterworfen (Abb. 69). Um den Reaktionsverlauf durch NMR-Spektroskopie verfolgen zu können, wurde diese in einem deuterierten Lösungsmittel ( $d_6$ -DMSO) durchgeführt (Versuch 3.2.9.7). Dabei zeigt sich, daß die dreifache 1,2-Dehydrobromierung (bei +20 °C) ausgehend von **70** eine relativ langsame Reaktion ist, während die zweifache 1,2-Dehydrobromierung sehr schnell verläuft. Schon nach 15 min läßt sich das Tribromid **70** nicht mehr nachweisen. Bei dem neu entstandenen Eliminierungsprodukt handelt es sich um die Bis(*exo*-methylen)verbindung **94**, wie sich durch NMR-Analyse beweisen läßt. Man kann im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zwei Singulets bei  $\delta = 4.97$  und  $\delta = 5.39$ , zwei Dubletts bei  $\delta = 3.86$  und  $\delta = 4.00$ , sowie ein Dublett bei  $\delta = 3.39$  erkennen, wobei jedem Signal durch Analyse der Integrale jeweils 2 Protonen zugeordnet werden können (die zu erwartenden Triplets für die Ringprotonen werden von Lösungsmittelsignalen größtenteils überdeckt). Die isomere Verbindung mit zwei nebeneinander liegenden C–C-Doppelbindungen würde im Olefinbereich des NMR-Spektrums vier Signale gleicher Intensität geben (da alle vier Olefinprotonen nicht äquivalent wären). Verbindungen mit einer oder drei C–C-Doppelbindungen würden dagegen ein anderes Verhältnis von Olefin- zu Methylprotonen liefern (2 : 8 bzw. 6 : 4, es wird aber ein Verhältnis von 4 : 6 beobachtet). Auch die erhaltenen  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale stehen mit der Struktur von **94** im Einklang.

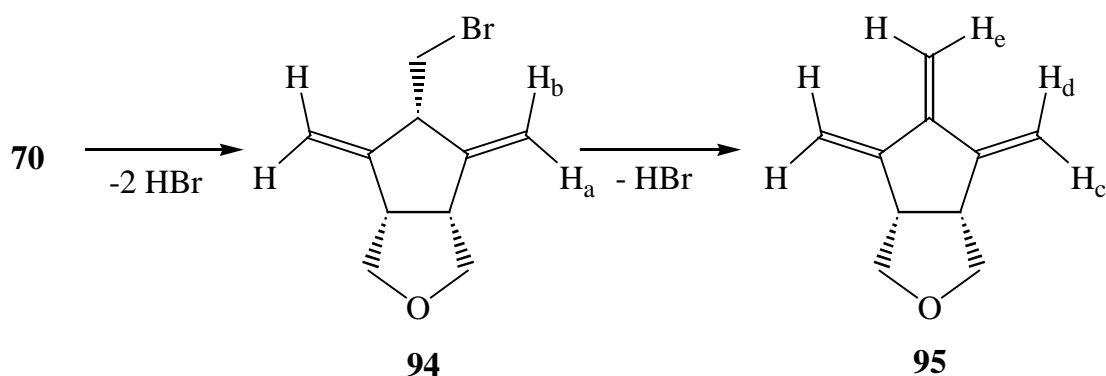


Abb. 69: Bildung von **94** und **95**

**94** reagiert innerhalb der nächsten 15 h zu ca. 40 % zur Tris(*exo*-methylen)verbindung **95** weiter. Die Bildung von **95** kann durch das Auffinden von drei neuen Signalen im Olefinbereich bei  $\delta = 4.72$ , 4.94 und 5.36 (*exo*-Methylengruppen), sowie durch zwei neue Dubletts bei  $\delta = 3.38$  und 3.81 (Methylengruppen) nachgewiesen werden. Die Integrale liefern ein Verhältnis von 6 : 4

für Olefin- zu Methylenprotonen, was ebenfalls mit Struktur **95** im Einklang steht. (Spektren siehe Anhang, 4.2.5).

Erst nach Zugabe von weiterem KO<sup>t</sup>Bu ist die Reaktion zu **95** abgeschlossen, da im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum die Olefinsignale für **94** bei  $\delta = 4.97$  und  $5.39$  vollständig verschwunden sind und nur noch Signale bei  $\delta = 4.71$ ,  $4.92$  und  $5.35$  beobachtet werden). Ein <sup>13</sup>C NMR-Spektrum konnte jedoch aufgrund der Inhomogenität der Probe nicht mehr aufgenommen werden).

Diese Beobachtung könnte eine Erklärung für die geringe Ausbeute an **4** durch die Eliminierung mit KO<sup>t</sup>Bu sein, da die dortigen Reaktionszeiten maximal 3 h betragen.

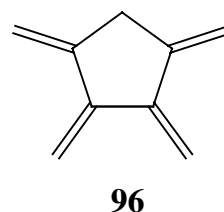
### 2.2.9 [5]Radialen (**4**) durch Esterpyrolyse aus **48a-c**

Die Esterpyrolysen (Versuche 3.2.10.1) wurden mit einer Abb. 64 analogen Apparatur durchgeführt, wobei die Säule durch ein 60 cm langes Pyrolyserohr aus Quarzglas mit heizbarem Kolben ersetzt wird, da die Acetate **48a-c** erst bei Temperaturen von 200 °C/0.1 mbar zu verdampfen beginnen. Außerdem wurden nur zwei Kühlfallen verwendet, die nicht die Möglichkeit zum Abschmelzen eines NMR-Rohres hatten, so daß NMR-Proben nur über Standard-Schlenk-Techniken zugänglich waren.

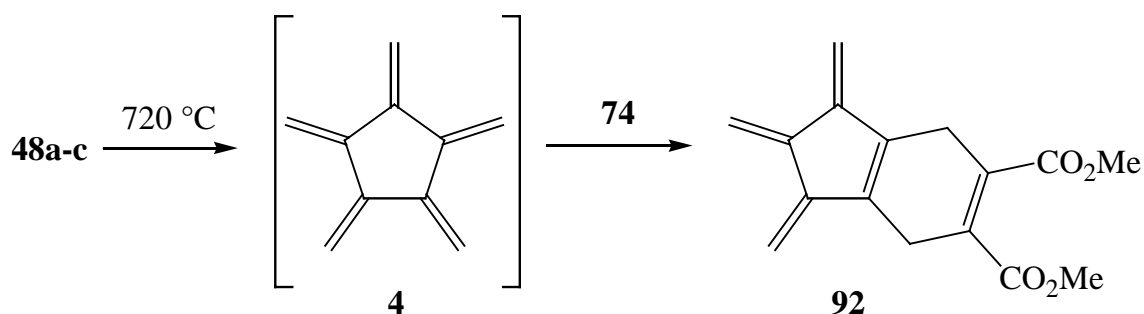
Die Esterpyrolyse von **48a** (bzw. **48b,c**) bei 550 °C und 0.1 mbar ergibt nach GC/MS-Analyse nur Ausgangsmaterial. Es wird also keine Reaktion beobachtet. Die Pyrolyse bei 600 °C und 0.1 mbar liefert ein gelboranges, in Methanol, Aceton, Acetonitril etc. unlösliches, Polymer, dessen Struktur bisher unbekannt ist. Die Pyrolyse bei 710-720 °C und 0.1 mbar liefert ein gelbes Substanzgemisch von charakteristischem Geruch, in welchem sich nach GC/MS-Analyse Substanzen mit den Massen  $m/z = 118$  und  $130$  detektieren lassen. Das Auffinden der Masse  $118$  ist ungewöhnlich, da es dem [5]Radialen (**4**) (Masse =  $130$ ) minus einem Kohlenstoffatom entspricht. Eine Struktur konnte diesem Produkt bisher nicht sicher zugeordnet werden, da sich entsprechende Lösungen innerhalb weniger Stunden verändern und auch die NMR-Analyse (Signale [Dubletts von Dubletts] bei  $\delta = 5.13$ ,  $5.18$  und  $5.62$ ,  $5.71$ ) nicht eindeutig ist. Dies läßt als Vorschlag Struktur **96** vernünftig erscheinen (Abb. 70), jedoch konnten die Ringprotonen (CH<sub>2</sub>-Gruppe) aufgrund vielfältiger Nebenprodukte im erwarteten Verschiebungsbereich nicht detektiert werden.

Tab. 3: GC/MS-Analysen der Esterpyrolysen

Temp. [°C]	<i>m/z</i>		Edukt	Polymer
	118	130		
550	--	--	ja	--
600	--	--	ja	ja
650	--	--	ja	--
710	ja	ja	--	--
720	ja	ja	--	--

Abb. 70: Mögliche Struktur von  $M^+ = 118$ 

Wird die Pyrolyse erneut bei 720 °C durchgeführt, dem Pyrolysat nach Beendigung der Pyrolyse ein Dienophil (z. B. **74**) zugesetzt und die Lösung mehrere Tage bei 0 °C aufbewahrt (Abb. 71), so kann mittels GC/MS-Analyse ebenfalls das DIELS–ALDER-Addukt **92** nachgewiesen werden (Versuch 3.2.10.2). Das Massenspektrum stimmt dabei mit dem aus Versuch 3.2.9.5 erhaltenen vollständig überein. Die NMR-Analyse scheiterte wiederum an den geringen Ausbeuten (< 1 %). Auch hier ist die Isolierung von **92** bisher nicht möglich gewesen, da wie bei Versuch 3.2.9.5 während der Dünnschichtchromatographie Zersetzung beobachtet wird.

Abb. 71: Bildung von **92** nach Esterpyrolyse von **48a-c**

Das erneute Auffinden von **92** (siehe auch Versuch 3.2.9.5) ist somit als Hinweis auf die intermediäre Bildung von **4** zu deuten, so daß jetzt zwei Methoden zur Synthese von **4** (in sehr kleinen Mengen) zur Verfügung stehen.

## 2.3 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Versuchen zur Synthese von substituierten [5]Radialenen. Dazu bieten sich, wie bereits in der Einleitung (Kap. 1.4) erwähnt, zwei Methoden an. Im ersten Fall werden zuerst die C–C-Doppelbindungen und dann der Fünfring aufgebaut (Methode von IYODA<sup>[17]</sup>), im zweiten Fall werden dagegen erst der Fünfring und dann die C–C-Doppelbindungen erzeugt (Methode von ODA<sup>[39]</sup>).

### 2.3.1 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach IYODA

Wie IYODA bereits 1986 gezeigt hat, kann aus 1,1-Dibrom-2-methylpropen (**13**, Versuch 3.2.11.1) durch Lithiierung, nachfolgende Ummetallierung und anschließende thermische Zersetzung des gebildeten Carbenoids das Decamethyl[5]Radialen (**15**) gebildet werden (Versuch 3.2.11.4). Jedoch wurde von HOPF und MAAS<sup>[1a]</sup> angenommen, daß diese Reaktion für größere Substituenten nicht geeignet ist, da durch die Zunahme der sterischen Hinderung die Bildung von kleineren Ringsystemen bzw. von Butatrienen bevorzugt sei. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die nachfolgenden Reaktionen durchgeführt.

Als Testsubstanzen für diese Reaktion dienten die 1,1-Dibromolefine **99**<sup>[77]</sup> und **100**,<sup>[78]</sup> die in einer einfachen Synthese nach POSNER<sup>[79]</sup> (Abb. 72) aus Cyclopentanon (**97**) bzw. Cyclohexanon (**98**), Tetrabrommethan und Triphenylphosphin in 65-75 % Ausbeute zugänglich sind (Versuche 3.2.11.2 und 3.2.11.3).

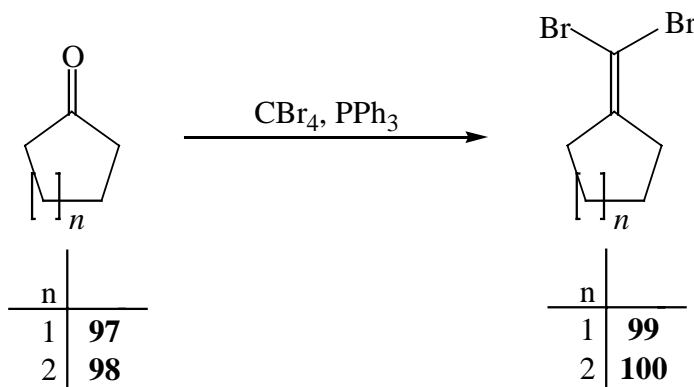


Abb. 72: Synthese der 1,1-Dibromolefine **99** und **100**

Aus **99** (bzw. **100**) wird dann durch Reaktion mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium bei -100 °C das Lithiumcarbenoid **101** (bzw. **102**) gebildet, welches nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten

CuCN in das Cu-Carbenoid **103** (bzw. **104**) umgewandelt wird. Nach 2 h bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt. Die GC/MS-Analyse liefert nur Hinweise auf die Bildung der jeweiligen Butatriene **105** (bzw. **106**), in beiden Fällen können die erwarteten Radialene **107** (bzw. **108**) nicht detektiert werden (Versuche 3.2.11.5 und 3.2.11.6). Das bei IYODA gebildete Octamethyl-[4]radialen (**14**) findet ebenfalls keine Entsprechung in der Bildung von Cyclopentyl- bzw. Cyclohexyl-substituierten [4]Radialenen (Abb. 73).

In diesen Versuchen könnten jedoch auch andere Cu-Komplexe oder Ni-Komplexe eingesetzt werden, CuCN wurde schließlich nur deshalb verwendet, weil es bei der Synthese von **14** bereits erprobt war und ausreichende Ausbeuten (20 %) liefert.

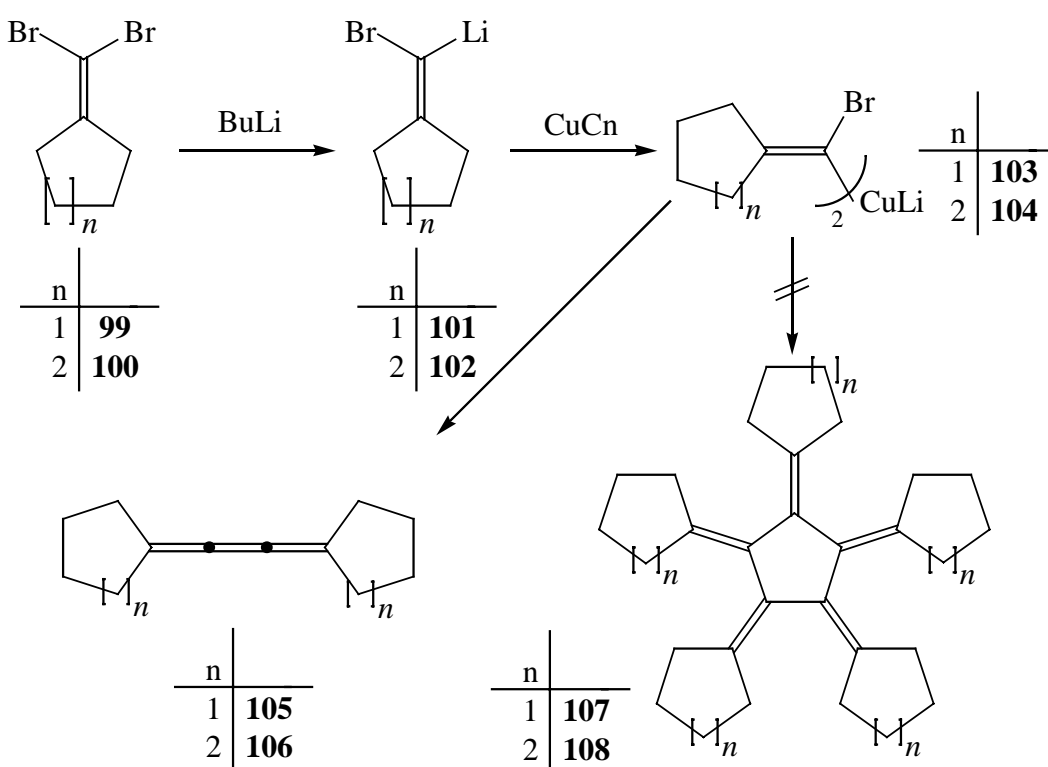


Abb. 73: Versuch der Synthese von **107** und **108**

Die Versuche bestätigen die Vermutung, daß diese Methode zur Synthese von weiteren substituierten [5]Radialenen ungeeignet ist, da die Reaktion dem steigenden Platzbedarf der Cyclopentyl- bzw. Cyclohexylsubstituenten durch Bildung der sterisch nicht gehinderten Butatriene **104** und **105** ausweicht. Schon die von IYODA verwendeten Methylgruppen haben schließlich zur Verdrillung der C–C-Doppelbindungen (Torsionswinkel max.  $47.3^{\circ}$ ) in **14** geführt, so daß in **106** oder **107** deutliche größere Torsionswinkel zu erwarten sind.

### 2.3.2 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach ODA

ODA hat 1997 in einer einfachen Eintopfreaktion aus Tetrachlorcyclopropan (**36**) und aktivierten Methylenverbindungen arylsubstituierte [3]Radialene **37** synthetisiert.<sup>[39]</sup> Durch die Anwendung des Vinylogie-Prinzips sollte es auch möglich sein, aus Hexachlorcyclopentadien (**39**) entsprechende arylierte Derivate des [5]Radialens zu erhalten.

Dazu wird zunächst Diphenylmethan (**109**) mit Methylsulfinyl-natrium<sup>[80]</sup> in einem Gemisch aus THF/DMSO (Volumen = 1 : 1) bei 0 °C in ein Carbanion umgewandelt. Zu diesem werden dann 0.1 Äquivalente **39** gegeben. Die Carbanionen greifen **39** nucleophil unter Abspaltung von 6 Molekülen HCl an. Das entstandene Zwischenprodukt wird schließlich durch Oxidation mit Luftsauerstoff zu **110** umgewandelt (Versuch 3.2.12.1). Es konnte jedoch keine Substanz zweifelsfrei identifiziert werden, das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum weist aber auf eine Substanz hin, die unsubstituierte Phenylgruppen enthält (Signale bei  $\delta = 7.49$ , 7.60 und 7.81 im Verhältnis 2 : 1 : 2). Gleiches gilt für das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum, welches ebenso Hinweise auf Phenylgruppen liefert. Auffällig ist jedoch das Fehlen der Signale für quartären Kohlenstoffatome des Radialen-Grundgerüsts, was Struktur **110** praktisch ausschließt (Abb. 74).

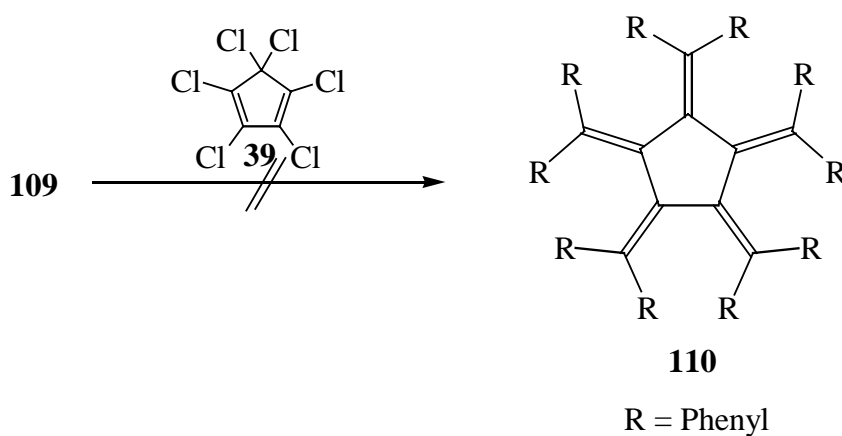


Abb. 74: Versuchte Synthese von Decaphenyl[5]radialen (**110**)

Die Wiederholung des Versuches mit dem stärker aciden 4,4'-Diioddiphenylmethan<sup>[81]</sup> (**111**, Versuch 3.2.12.2) führt bei identischer Reaktionsführung zu einer Vielzahl von Produkten, deren Zusammensetzung bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnte, da eine Trennung des Gemisches (7 Produkte) mit den gängigen Methoden (Säulen-, Dünnschichtchromatographie) nicht möglich war. Erschwerend kommt hinzu, daß die Produkte alle sehr schlecht löslich sind, so daß die NMR-Spektroskopie bis jetzt noch keine wesentlichen Hinweise auf einzelne Strukturen geben konnte (es wurden nur 8 mg einer iodhaltigen aromatischen Verbindung isoliert, die schwache Fluoreszenz zeigt, dessen Struktur unbekannt ist). Auch die Massenspektrometrie lieferte keine

verwertbaren Daten, da bei Gelingen der Reaktion das Decaiodid **112** eine Masse von  $m/z = 2150$  ( $C_{70}H_{40}I_{10}$ ) besitzt. Ein Teil des Gemisches wurde deshalb in THF gelöst und bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *tert*-Butyllithium lithiiert. Nach Zugabe von Isopropanol sollte sich dann **110** bilden (die Masse beträgt dann „nur“ noch  $m/z = 890$ ), es konnte jedoch ebenfalls nicht isoliert bzw. identifiziert werden. NMR-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie ließen auch hier noch keine Rückschlüsse auf die Bildung von **110** zu, immer noch ein komplexes nicht trennbares Gemisch vorhanden war (Abb. 75).

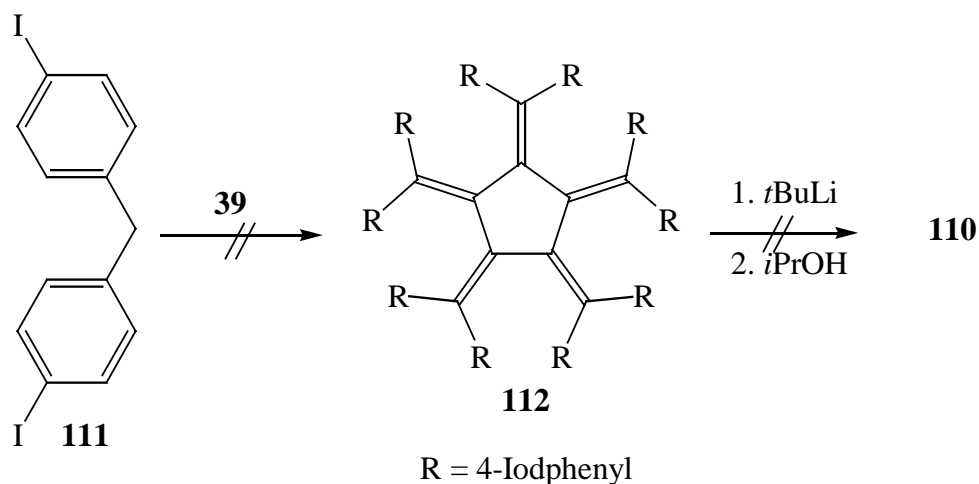


Abb. 75: Versuchte Synthese von **110** über das Decaiodid **112**

Das Mißlingen dieser Reaktionen läßt sich vermutlich auf die Arylgruppen zurückführen. Bereits ODA hatte beim Hexa-*p*-cyanophenyl[3]radialen beobachtet, daß die Arylgruppen um ca.  $40\text{--}44^{\circ}$  aus der [3]Radialebene (die 6 C-Atome des [3]Radialens sind fast coplanar) herausgedreht sind, ein Effekt der bei entsprechend substituierten [5]Radialenen noch stärker ausgeprägt sein sollte. Ein weiterer negativer Effekt beruht auf der Struktur des Fünfringes in [5]Radialenen. In diesem stehen die C–C-Doppelbindungen in einem Winkel von  $72^{\circ}$  zueinander, in [3]Radialenen dagegen in einem Winkel von  $120^{\circ}$ , so daß die sterische Hinderung vom Fünfring zum Dreiring hin abnimmt.

## 2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Das erste Ziel, für die Synthese von [5]Radialen (**4**) durch mehrfache  $\beta$ -Eliminierung geeignet funktionalisierte Cyclopentan-Derivate herzustellen, ist mit der Synthese von **69b** bzw. **69c** (Abb. 77) aus **43b** bzw. **43c** (Abb. 76) erreicht worden.

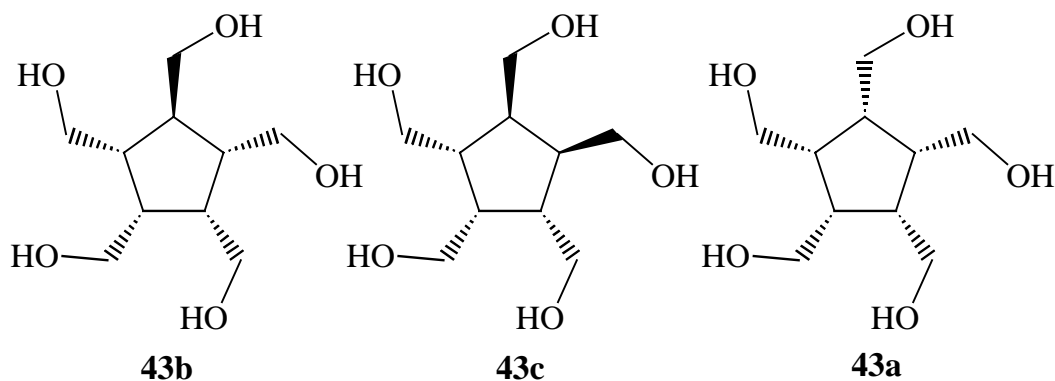


Abb. 76: Pentaalkohole **43a-c**

Als überraschend erweist sich dabei, daß sich aus dem isomeren Alkohol **43a** (Abb. 76) nicht das entsprechende Bromid **69a** herstellen läßt. Statt dessen kann hier nur ein Tribromid **70** (Abb. 77) isoliert werden.

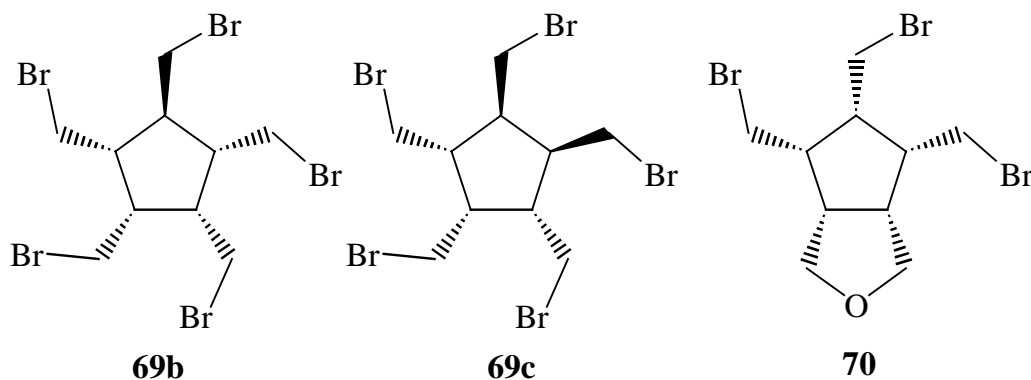


Abb. 77: Pentabromide **69b** und **69c** und das Tribromid **70**

Die 1,2-Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO oder THF liefert ausgehend von **69b** bzw. **69c** die ersten Hinweise auf die Bildung des lange gesuchten [5]Radialens (**4**, Abb. 78). Die erhaltenen  $^1\text{H}$  NMR-Daten (Verschiebung der Methylenprotonen bei  $\delta = 5.35$ ) passen gut in die Reihe der bereits bekannten Radialene **2**, **3** und **5**. Die im Vergleich zur [4]Radialensynthese sehr viel geringeren Ausbeuten lassen dabei Rückschlüsse auf eine wesentliche Besonderheit der Fünfringe gegenüber Vierringen zu. Im ersten Fall ist die



Isomerisierung der semicyclischen C–C-Doppelbindungen wohl eine bevorzugte Reaktion, während sie im zweiten Fall wegen des Aufbaus von Ringspannung keine Bedeutung hat.

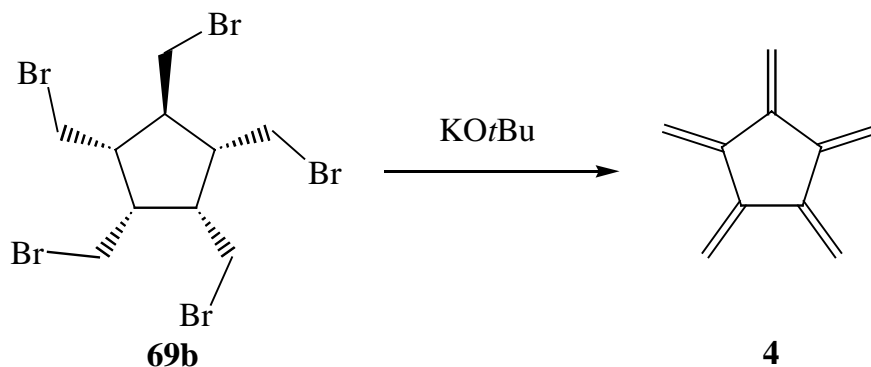


Abb. 78: Bildungsweise von [5]Radialen (**4**)

Einen weiteren Hinweis auf die intermediäre Bildung von **4** liefert die DIELS–ALDER-Addition mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**74**). Hierbei kann als Hauptprodukt das Monoaddukt **92** und in Spuren auch das Bisaddukt **93** massenspektrometrisch detektiert werden (Abb. 79). Die Isolierung von **92** scheiterte dagegen bisher an der immer noch hohen Reaktivität dieser Verbindung und den geringen Mengen, die Isolierung von **93** dagegen vor allem an den winzigen Mengen.

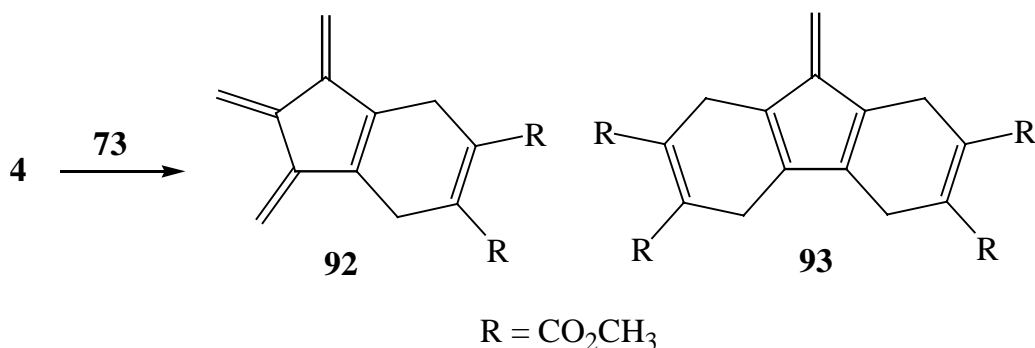


Abb. 79: Das Mono- und Bisaddukt des [5]Radialen (**4**)

Außerdem ist durch die gelungene Synthese der drei isomeren Acetate **48a–c** ein bisher kaum genutzter Weg zu Radialenen eröffnet worden. Die Esterpyrolyse liefert zwar unterhalb von 650 °C nur Polymere, die aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht näher untersucht werden konnten, aber bei 700 °C gibt es ebenfalls Hinweise auf die Bildung von **4**. Zwar konnte **4** hier nicht eindeutig durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie detektiert werden (dies ist bisher ein Problem der sehr geringen Ausbeute bei der Pyrolyse), aber **4** läßt sich durch GC/MS-Analyse direkt sowie erneut durch DIELS–ALDER-Reaktion mit **74** als Monoaddukt **92** nachweisen.

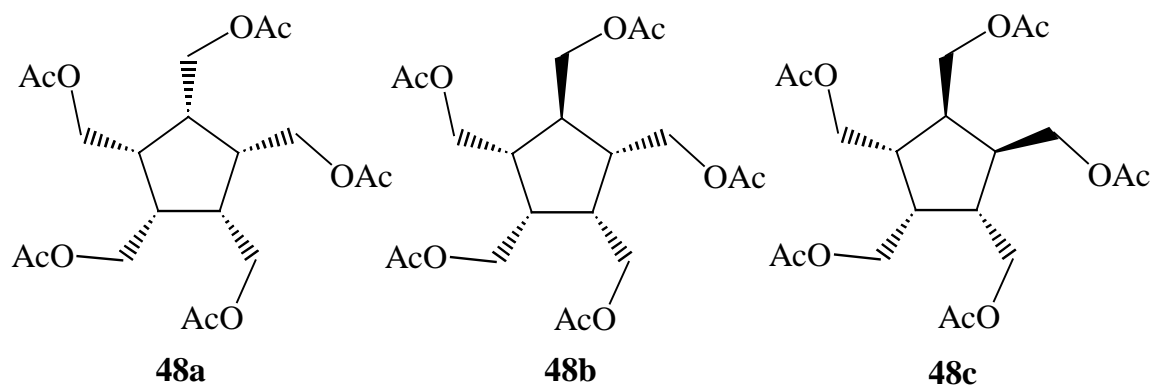


Abb. 80: Die isomeren Acetate **48a-c**

Mit den Bromiden **69b** und **69c** sowie den 3 isomeren Acetaten **48a-c** (Abb. 80) sind erstmals Substanzen vorhanden, die eine genauere Untersuchung des [5]Radialens (**4**) ermöglichen. Da nunmehr auch die Methoden zur Synthese von **4** bekannt sind, bleibt für die Zukunft vor allem die Aufgabe, **4** in größeren Mengen herzustellen, um dessen strukturellen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften zu studieren.

Versuche zu substituierten [5]Radialenen (Abb. 81) zu gelangen, scheiterten ausnahmslos und dies vor allem aufgrund der starken sterischen Hinderung der einzuführenden Substituenten (Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Arylsubstituenten).

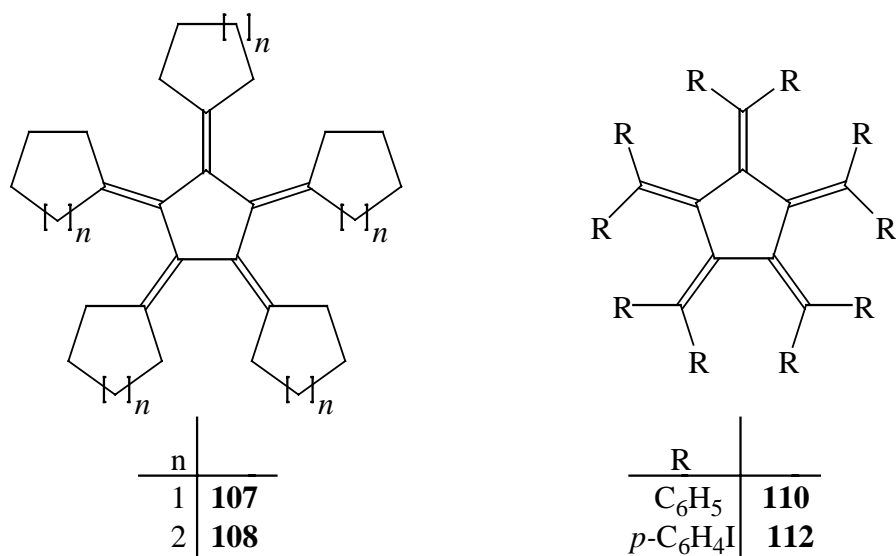


Abb. 81: Die substituierten [5]Radialene **107**, **108**, **110** und **112**

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Arbeitsmittel, Geräte und Techniken

**Analytische Dünnschichtchromatographie** wurde auf DC-Plastikfolien des Typs Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> (Schichtdicke: 0.25 mm) der Fa. Macherey-Nagel & Co. (Düren) durchgeführt.

Für **Säulenchromatographie** wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh) der Fa. Merck verwendet.

**Schmelzpunkte** wurde mit einer Apparatur des Typs MEL-TEMP II der Fa. Laboratory Devices bestimmt und sind nicht korrigiert.

**NMR-Spektroskopie** wurde mit einem Gerät des Typs BRUKER AC 200 F (<sup>1</sup>H NMR mit 200.1 MHz, <sup>13</sup>C NMR mit 50.3 MHz) oder BRUKER AM 400 (<sup>1</sup>H NMR mit 400.1 MHz, <sup>13</sup>C NMR mit 100.6 MHz) gemessen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Für die Multiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett). In Anführungsstriche gesetzte Multiplizitäten sind nur scheinbar erster Ordnung. Die <sup>13</sup>C NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breit-bandentkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mittels DEPT-Technik bestimmt.

**Massenspektrometrie** wurde auf einem Gerät des Typs FINNIGAN MAT 8430 mittels der Elektronenstoß-Ionisationsmethode (70 eV) durchgeführt.

**IR-Spektren** wurden bei Feststoffen als KBr-Preßling und bei Flüssigkeiten als Film mit einem NICOLET 320 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Für die Intensitäten der Absorptions-banden gelten die folgenden Abkürzungen: s (strong), m (medium) und w (weak).

**UV/Vis-Spektren** wurden mit einem Gerät vom Typ HEWLETT PACKARD 8452 DIODE ARRAY aufgenommen.

**Analytische HPLC** wurde an einer Trennsäule Nucleosil 100-7 Octadecylphase der Fa. MACHEREY-NAGEL & CO. mit einer Intelligent Pump L-6200 und einem Photo Diode Array Detector L-3000 der Fa. HITACHI durchgeführt.

**Analytische Gaschromatographie** wurde mit einem Dani 86.10 HT-Chromatographen mit einer OV-1-Kapillarsäule (20 m) durchgeführt.

**GC/MS-Analysen** wurden einem CARLO ERBA HRGC 5160-Gaschromatographen aufgenommen, der mit einem Massenspektrometer des Typs FINNIGAN MAT 4515 (EI, 40 eV) gekoppelt ist.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

**Röntgenstrukturanalysen** wurden entweder mit einem SIEMENS R3-Diffraktometer mit LT-2 Tieftemperaturaufsatz oder einem STOE STADI-4 Diffraktometer durchgeführt. Dabei wurde Mo-K $\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm verwendet.

Bei **Esterpyrolysen** wurde ein Pyrolyseofen der Fa. Heraeus verwendet, der mit einer digitalen Temperaturanzeige (Genauigkeit von  $\pm 10$  °C) ausgestattet ist. Das Pyrolyserohr besteht aus Quarz und hat bei einem Innendurchmesser von 4 cm eine beheizbare Zone von 60 cm. Zur Verdampfung der Edukte dient eine Luftheizung vom Typ BÜCHI GKR-50. Die Pyrolysate werden in zwei Kühlfallen aufgefangen (Temperaturen: -35 °C und -196 °C), die interessanten Produkte werden dadurch erst in der zweiten Kühlfalle ausgefroren. Zur Vakuumerzeugung dient eine Drehschieberölpumpe.

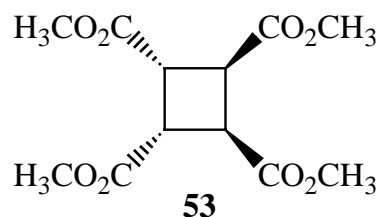
## 3.2 Beschreibung der Versuche

### 3.2.1 Synthese des [4]Radialens (3)

#### 3.2.1.1 *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Cyclobutantetracarbonsäuremethylester (53)

10 g (69 mmol) Fumarsäuredimethylester (**52**), in 100 mL Aceton gelöst, werden durch langsames Verdampfen an der Innenwand eines zylindrischen Reaktionsgefäßes niedergeschlagen. Dann wird die Kristallschicht mittels einer Niederdrucktauchlampe (15 W,  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) 7 d belichtet, wobei die Temp. durch Außenkühlung auf ca. 20 °C gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die Kristallmischung mit Benzol extrahiert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 140 °C (144-145 °C<sup>[42]</sup>).

**Ausbeute:** 5.1 g (17 mmol), 50 %.



**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 3.72$  (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 4H, CH).

**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 40.7$  (d, CH), 52.3 (q, OCH<sub>3</sub>), 171.3 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3015 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2994 (w), 2977 (w), 2963 (m), 1739 (s, C=O), 1719 (s, C=O), 1439 (m), 1382 (m), 1299 (s), 1233 (m), 1206 (s), 1172 (m), 1132 (m), 1025 (m), 950 (m), 846 (m), 821 (m), 595 (w), 528 (w).

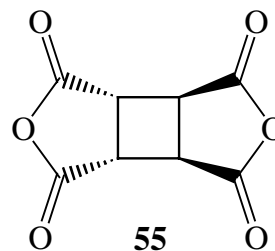
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 288 (1) [M<sup>+</sup>], 257 (90) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>], 224 (100) [M<sup>+</sup>- 2 x CH<sub>3</sub>OH], 196 (46), 169 (65), 113 (27), 59 (18).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[42]</sup>

### 53 durch Veresterung des Dianhydrids 55

**a)** Eine Lösung von 90 g (0.92 mol) Maleinsäureanhydrid (**54**) in 150 mL trockenem Aceton wird 18 h mit einer UV-Lampe ( $\lambda_{\max} = 254$  nm, 150 W) bei Raumtemp. bestrahlt. Die resultierende rote Lösung wird im Vakuum eingengt und auf 0 °C abgekühlt. Der kristallisierende farblose Feststoff wird abfiltriert, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und im Hochvakuum sublimiert (180 °C/0.03 mbar). Schmelzpunkt: 300 °C (Zers.).<sup>[43]</sup>

**Ausbeute:** 3.0 g (15 mmol), 1.6 %.



**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton):**  $\delta = 4.11$  (s, 4H, CH).

**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton):**  $\delta = 42.9$  (d, CH); der Carbonylkohlenstoff konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in d<sub>6</sub>-Aceton nicht beobachtet werden.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3013$  cm<sup>-1</sup> (m), 2981 (w), 2927 (w), 1867 (s, C=O), 1855 (s, C=O), 1792 (s, C=O), 1781 (s, C=O), 1426 (w), 1309 (w), 1254 (s), 1241 (s), 1196 (s), 1104 (s), 1096 (s), 964 (m), 936 (s), 903 (m), 756 (m), 731 (m), 646 (m), 627 (w), 406 (w).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 196 (1) [M<sup>+</sup>], 152 (20), 124 (8), 98 (6) [M<sup>+</sup> - MSA], 80 (44), 52 (100).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[43]</sup>

**b)** Eine Probe von 0.35 g (1.8 mmol) **55**, in 15 mL Methanol suspendiert, wird mit 5 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und die Mischung 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei das anfangs unlösliche Dianhydrid in Lösung geht. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt der Tetraester **53** aus, der abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und getrocknet wird. Man erhält einen farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 142 °C (144-145 °C<sup>[42]</sup>).

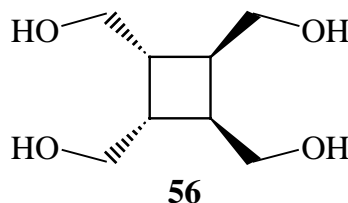
**Ausbeute:** 0.41 g (1.7 mmol), 95 %.

Die **spektroskopischen Daten** des Tetraesters **53** sind mit denen nach GRIFFIN<sup>[42]</sup> erhaltenen identisch.

### 3.2.1.2 *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclobutan (**56**)

2.4 g (8.3 mmol) Tetraester **53** wird in 80 mL abs. Et<sub>2</sub>O und 60 mL abs. Benzol gelöst und mit 0.8 g (22 mmol) LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Dabei wird das LiAlH<sub>4</sub> in eine Soxhlethülse gegeben und mit dem refluxierenden Ether während 2 d extrahiert. Danach wird die Reaktionsmischung mit 8 mL 50%igem wässr. Methanol hydrolysiert. Die Mischung wird filtriert und der Feststoff mehrfach (mind. 3 mal) mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man eine schwach gelbliche semikristalline Substanz.

**Ausbeute:** 1.5 g (8.3 mmol), 100 %.



**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 2.38 ("t", 4H, CH), 3.90-3.60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OH).

**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 38.5 (d, CH), 62.2 (t, CH<sub>2</sub>OH).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3407 (s, b, OH-Valenz), 2934 (m), 2921 (m), 2914 (m), 2890 (m), 1637 (m), 1521 (m), 1465 (m), 1357 (m), 1186 (w), 1143 (w), 1098 (m), 1023 (s), 1001 (m), 970 (m), 692 (m).

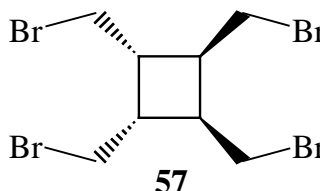
Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[44]</sup>

### 3.2.1.3 *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(bromomethyl)cyclobutan (**57**)

14.8 g (35 mmol) Triphenylphosphindibromid<sup>[45]</sup> (frisch präpariert) werden unter N<sub>2</sub> in 40 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und in einer Portion zu 1.2 g (7 mmol) Tetraol **56** in 10 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Dann wird 3 h zum Sieden erhitzt und danach das überschüssige Triphenylphosphindibromid mit Methanol zersetzt (ca. 3 h erhitzen). Das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Diese Lösung muß über Kieselgel filtriert werden, um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein schwach gelbliches Öl, welches in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und mit Pentan überschichtet, nach ca. 7 d farblose Kristalle vom Schmelzpunkt  $94\text{ }^\circ\text{C}$  bildet, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

**Ausbeute:** 1.5 g (3.5 mmol), 50 %.



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.74$  ("t", 4H,  $-\text{CH}-$ ),  $3.63$  ("t", 8H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.6$  (t,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ),  $42.4$  (d,  $-\text{CH}-$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 351 (9) [ $\text{M}^+-\text{Br}$ ], 349 (26) [ $\text{M}^+-\text{Br}$ ], 347 (26) [ $\text{M}^+-\text{Br}$ ], 345 (9) [ $\text{M}^+-\text{Br}$ ], 269 (40) [ $\text{M}^+-\text{Br}_2$ ], 267 (82) [ $\text{M}^+-\text{Br}_2$ ], 265 (42) [ $\text{M}^+-\text{Br}_2$ ], 187 (94) [ $\text{M}^+-\text{Br}_3$ ], 185 (95) [ $\text{M}^+-\text{Br}_3$ ], 105 (84) [ $\text{M}^+-\text{Br}_4$ ]; das Molekül-Ion konnte nicht beobachtet werden, da unter den verwendeten Bedingungen sofort ein Molekül  $\text{HBr}$  abgespalten wird.

**Röntgenstrukturanalyse:** siehe Anhang, 4.1.1

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[45]</sup>

### 3.2.1.4 [4]Radialen (3)

In einem 50 mL Dreihalskolben wird eine Lösung von 3.5 g (31 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in 10 mL DMSO vorgelegt. Dann werden 0.5 g (1.2 mmol) Tetrabromid **57** in 5 mL DMSO auf einmal bei Raumtemp. zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort blau-schwarz. Entstehende flüchtige Eliminierungsprodukte werden in der zweiten Kühlfalle ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) aufgefangen und nach Beendigung der Reaktion (30 min) mit  $d_8$ -THF in das angeschmolzene NMR-Röhrchen gespült. Die Charakterisierung erfolgte daher nur durch NMR-Spektroskopie bei Temperaturen von  $-100\text{ }^\circ$  bis  $+12\text{ }^\circ\text{C}$ .



$^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , +12 °C):  $\delta$  = 5.16 (s, 8H, 2-H).

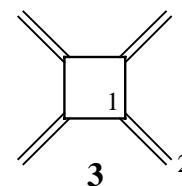
$^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , +2 °C):  $\delta$  = 5.17 (s, 8H, 2-H).

$^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , -14 °C):  $\delta$  = 5.18 (s, 8H, 2-H).

$^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , -28 °C):  $\delta$  = 5.20 (s, 8H, 2-H).

$^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , -50 °C):  $\delta$  = 5.21 (s, 8H, 2-H).

$^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , -100 °C):  $\delta$  = 5.22 (s, 8H, 2-H).



$^{13}\text{C}$  NMR (62.5 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ , +12 °C):  $\delta$  = 101.8 (s, C-1); 149.6 (t, C-2).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[26-28]</sup>

### 3.2.2 *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (43a)

#### 3.2.2.1 Cyclopentadienyl-thallium (60)

Zu einer Lösung von 4 g KOH in 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird 10 g (0.02 mol)  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  gegeben. Dann wird unter Eiskühlung und heftigem Rühren 10 mL (0.13 mol) frisch hergestelltes Cyclopentadien (**59**) langsam zugegeben. Die Mischung wird noch 1 h gerührt, das Produkt wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Trocknen im Hochvakuum (Achtung: Substanz sublimiert ein wenig!) liefert einen gelben Feststoff vom Schmelzpunkt 260-270 °C.

**Ausbeute:** 6.5 g (0.13 mol), 65 % (Diese Ansatzgröße liefert die besten Ausbeuten).

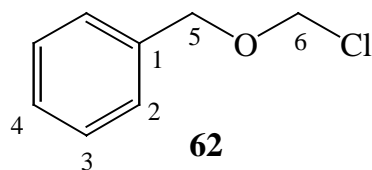
Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[48]</sup>

#### 3.2.2.2 Benzylchlormethylether (62)

Zu einer Lösung von 15 g (0.5 mol) Paraformaldehyd in 150 mL Trimethylchlorsilan wird bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise 54 g (0.5 mol) Benzylalkohol (**61**) gegeben. Nach 2 h wird das überschüssige Trimethylchlorsilan durch Destillation entfernt und die resultierende

Mischung im Vakuum fraktioniert. Man erhält eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 100 °C/20 mbar.

**Ausbeute:** 70 g (0.45 mol), 90 %.



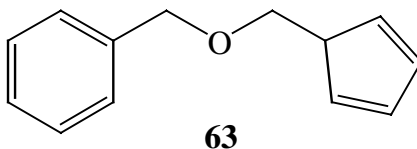
**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.74 (s, 2H, 5-H), 5.50 (s, 2H, 6-H), 7.34 ("s", 5H, 1-H, 2-H, 3-H).

**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 71.3 (t, C-5), 81.6 (t, C-6), 128.4 (d, C-2, C-3), 128.6 (d, C-4), 135.4 (s, C-1).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[50]</sup>

### 3.2.2.3 5-Benzyloxymethyl-1,3-cyclopentadien (**63**)

Unter N<sub>2</sub> wird 22 g (0.08 mol) Cyclopentadienyl-thallium (**60**) in 50 mL trockenem Et<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung bei -15 °C und heftigem Rühren langsam mit einer Lösung von 16 g (0.1 mol) Benzylchlormethylether (**62**) in 30 mL trockenem Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 6 h bei -15 °C weitergerührt. Die Reaktionsmischung wird schnell über eine Fritte in einen vorgekühlten Kolben (-30 °C) filtriert. Die resultierende Lösung kann ohne weitere Reinigung für die nachfolgende DIELS–ALDER-Reaktion eingesetzt werden.

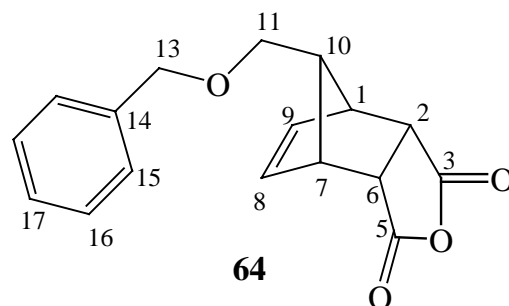


Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[49]</sup>

### 3.2.2.4 10-Benzyloxymethyl-4-oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion (64)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 20 g (0.108 mol) 5-Benzyloxymethyl-1,3-cyclopentadien (**63**) in 150 mL Et<sub>2</sub>O wird langsam 10 g (0.1 mol) MSA (**54**), in 50 mL Et<sub>2</sub>O, getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 8 h bei 0 °C weitergerührt. Dann wird die Lösung im Vakuum eingeeengt, bis das Produkt zu kristallisieren beginnt. Die Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 104 °C.

**Ausbeute:** 18.46 g (0.065 mol), 65 %.



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.33 (t,  $J_{10\text{-H}/11\text{-H}}$  = 7.0 Hz, 1H, 10-H), 3.33 (d,  $J_{11\text{-H}/10\text{-H}}$  = 7 Hz, 2H, 11-H), 3.43 (m, 2H, 1-H und 7-H), 3.57 (m, 2H, 2-H und 6-H), 4.41 (s, 2H, 13-H), 6.18 ("t", 2H, 8-H und 9-H), 7.26-7.36 ("m", 5H, Aromaten-H).

**<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 47.0 (d, C-2 und C-6), 47.7 (d, C-1 und C-7), 64.2 (d, C-10), 66.6 (t, C-11), 73.2 (t, C-13), 127.5 (d, C-Aryl), 127.7 (d, C-17), 128.4 (d, C-Aryl), 132.9 (d, C-8 und C-9), 137.9 (s, C-14), 170.8 (s, C-3 und C-5).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3085 cm<sup>-1</sup> (w), 3021 (w), 2997 (w), 2985 (w), 2943 (w), 2933 (w), 2895 (w), 2859 (w), 1857 (m), 1772 (s, C=O), 1454 (m), 1353 (m), 1334 (m), 1293 (m), 1272 (m), 1255 (m), 1240 (m), 1232 (m), 1208 (m), 1137 (m), 1115 (m), 1089 (s), 1008 (m), 942 (m), 910 (s), 767 (m), 702 (m), 628 (m).

**UV (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 200 nm (4.0), 214 (3.8).

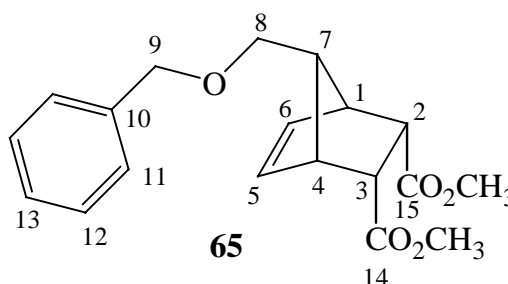
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 284 (57) [M<sup>+</sup>], 91 (100).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[46]</sup>

### 3.2.2.5 7-Benzyloxymethyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**65**)

10 g (35 mmol) Anhydrid **64** wird in 100 mL Methanol suspendiert und 3-4 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben, wonach sich **64** zu lösen beginnt. Die Reaktionsmischung wird 6 h zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das resultierende Öl an Kieselgel (Pentan :  $\text{Et}_2\text{O}$  = 9 : 2;  $R_F$  = 0.25) chromatographiert. Man erhält ein farbloses Öl, aus welchem nach monatelangem Stehen nadelförmige Kristalle ausfallen, die bisher jedoch nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Schmp. 65 °C)

**Ausbeute:** 10.36 g (31.4 mmol), 90 %.



**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.12 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H, 4-H), 3.13 ("s", b, 2H, 2-H), 3.33 ("s", 2H, 3-H), 3.38 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, 5-H), 3.60 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.42 (s, 2H, 6-H), 6.14 (m, 2H, 1-H), 7.22 (m, 5H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 48.1 (d, C-2), 48.5 (d, C-3), 51.5 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 59.8 (d, C-4), 67.4 (t, C-5), 73.0 (t, C-6), 127.4 (d, C-8 o. C-9), 127.5 (d, C-10), 128.3 (d, C-8 o. C-9), 132.2 (d, C-1), 138.2 (s, C-7), 172.5 (s, C=O).

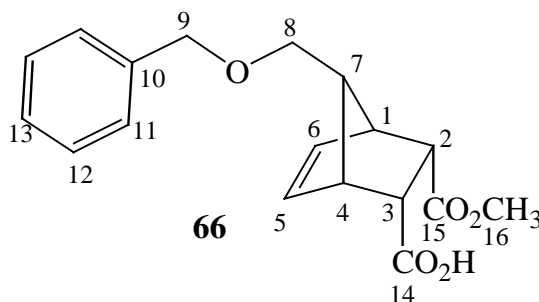
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3064  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3029 (w), 2989 (w), 2950 (m), 2919 (w), 2855 (w), 1746 (s, C=O), 1454 (m), 1436 (m), 1351 (m), 1345 (m), 1338 (m), 1250 (m), 1197 (s), 1168 (m), 1137 (m), 1096 (m), 1077 (m), 1046 (m), 920 (w), 739 (m), 699 (m).

**UV (Methanol):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 258 nm (2.4).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 330 (5) [ $\text{M}^+$ ], 299 (3) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 239 (8), 224 (16), 113 (26), 91 (100).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[46]</sup>

Wird die Veresterung bei Raumtemp. durchgeführt, wird außer dem Diester **65** auch ein Monoester **66** gebildet. Das Verhältnis von **65** zu **66** beträgt nach Analyse der  $^1\text{H}$  NMR-Integrale ca. 2 : 1.



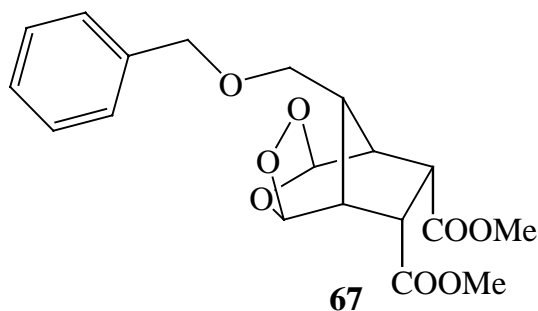
**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.11 (t,  $J_{7\text{-H}/8\text{-H}}$  = 7.0 Hz, 1H, 7-H), 3.13 ("s", b, 2H, 1-H und 4-H), 3.33 (m, 2H, 2-H und 3-H), 3.38 (d,  $J_{8\text{-H}/7\text{-H}}$  = 7.0 Hz, 2H, 8-H), 3.57 (s, 3H, 16-H), 4.42 (s, 2H, 9-H), 6.07-6.20 (m, 2H, 5-H und 6-H), 7.23-7.34 (m, 5H, Aryl-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 48.0 (d, C-1 oder C-4), 48.4 (d, C-1 oder C-4), 48.5 (d, C-2 oder C-3), 48.7 (d, C-2 oder C-3), 51.5 (q, C-16), 59.9 (d, C-7), 67.4 (t, C-8), 73.1 (t, C-9), 127.4 (d, Aryl-C), 127.5 (d, C-13), 128.3 (d, Aryl-C), 131.7 (d, C-5 oder C-6), 133.0 (d, C-5 oder C-6), 138.2 (s, C-10), 172.5 (s, C-15), 176.7 (s, C-14).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 316 (8) [ $\text{M}^+$ ], 315 (5) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 284 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}, -\text{OCH}_3$ ], 239 (2), 224 (6), 210 (11), 113 (9), 105 (11), 91 (100).

### 3.2.2.6 Ozonolyse des Esters **65**

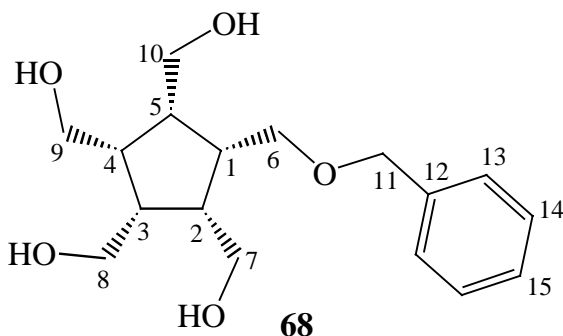
Eine Lösung von 10 g (30 mmol) **65** in 150 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf  $-78^\circ\text{C}$  (Trockeneis) abgekühlt. Dann wird ca. 20 h lang Ozon eingeleitet (das Ende der Reaktion wird durch Blaufärbung der Reaktionslösung erkennbar), wobei auf Temperaturkonstanz zu achten ist. Die Reaktionslösung wird im Vakuum (Temp.  $< 20^\circ\text{C}$ ) eingengt und schließlich in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF umgelöst. Die resultierende Lösung kann ohne weitere Reinigung für die Reduktion eingesetzt werden. Wird eine kleine Probe von Lösungsmittel befreit, kann der Fortschritt der Reaktion durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden (die Signale im Olefinbereich bei  $\delta$  = 6.00-6.20 verschwinden).



### 3.2.2.7 Reduktion des Ozonids **67** zum Tetraol **68**

Die aus Versuch 3.2.2.6 resultierende Lösung wird in einen 250 mL Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, in welchem sich eine Suspension von 3.8 g (0.1 mol) LiAlH<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O oder THF (je nach bereits vorgelegtem Lösungsmittel) befindet. Dann wird unter N<sub>2</sub> vorsichtig (Achtung: Das Ozonid reagiert sehr heftig mit LiAlH<sub>4</sub>!) tropfenweise die LiAlH<sub>4</sub>-Suspension zugetropft (ca. 2-3 h). Nach Beendigung der Zugabe wird noch 2 d zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 5 mL 50%iges Methanol zugegeben, um überschüssiges LiAlH<sub>4</sub> zu vernichten. Man erhält eine gelbliche Suspension, die filtriert wird. Man muß dabei beachten, daß das Produkt im Lösungsmittel unlöslich ist und somit an den anorganischen Salzen adsorbiert bleibt. Der Filterkuchen wird mind. 3 mal mit Isopropanol ausgekocht (jeweils 1 h erhitzen) und die entstandenen Suspensionen dann jeweils filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **68** als fast farbloses hochviskoses Öl.

**Ausbeute (für 3.2.2.6 & 3.2.2.7 vereinigt):** 4.50 g (14.5 mmol), 48 %



**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 1.71 (m, 2H, H-2/H-5 oder H-3/H-4), 2.07 (m, 2H, H-2/H-5 oder H-3/H-4), 2.35-2.40 (m, 1H, H-1), 3.51-3.56 (m, 4H, H-7/H-10 oder H-8/H-9), 3.55-3.64 (m, 4H, H-7/H-10 oder H-8/H-9), 3.65-3.71 (m, 2H, H-6), 4.51-4.54 (m, 2H, H-11), 7.40 (m, 5H, H-13, H-14, H-15).

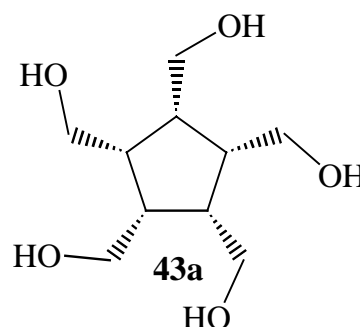
**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  = 45.5 (d), 45.9 (d), 46.9 (d), 59.8 (t, C-6), 62.2 (t, C-7/C-10 oder C-8/C-9), 64.6 (t, C-7/C-10 oder C-8/C-9), 73.6 (t, C-11), 128.2 (d, C-15), 129.2 (d, C-13 oder C-14), 129.5 (d, C-13 oder C-14), 138.5 (s, C-12).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[46]</sup>

### 3.2.2.8 *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (43a)

3.5 g (11.3 mmol) Tetraol **68** wird in 150 mL Methanol gelöst und mit 300 mg Pd/C versetzt und in einer Schüttelapparatur (nach BECKER, KÖHLER und REICHARDT) 4 d mit  $\text{H}_2$  hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Produkt vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein farbloses, hochviskoses Öl, welches nach wochenlangem Stehen zu kristallisieren beginnt (Schmp. 50 °C).

**Ausbeute:** 2.4 g (10.7 mmol), 95 %.



**$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  = 2.50 (s, 5H,  $-\underline{\text{CH}}-$ ), 3.68 (s, 10H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  = 45.2 (d,  $-\underline{\text{CH}}-$ ), 60.5 (t,  $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$ ).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3334  $\text{cm}^{-1}$  (vs, b, OH-Valenz), 2974 (m), 2946 (m), 2931 (m), 2921 (m), 2884 (m), 1479 (w), 1452 (w), 1384 (w), 1027 (s), 1013 (s), 704 (w).

**UV (Methanol):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (1.39), 254 (1.33).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , 220.25)

berechnet: C 54.53 H 9.15

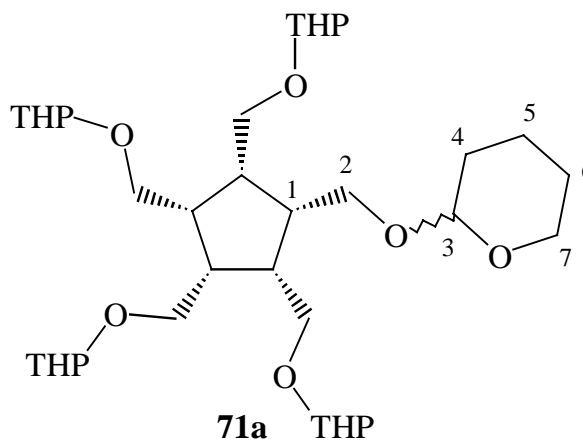
gefunden: C 54.49 H 9.63

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[46]</sup>

### 3.2.2.9 *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(tetrahydropyranylmethoxymethyl)cyclopentan (71a)

1.0 g (4.5 mmol) **43a** wird zu einer Lösung von 5 mL (4.6 g, 55 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran in 20 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben, die Mischung mit 100 mg Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) versetzt und 5 d bei Raumtemp. gerührt. Der Fortschritt der Reaktion kann am allmählichen Lösen des Pentaols sowie an der Trübung der Reaktionslösung verfolgt werden. Die Reaktionsmischung wird mit 50 mL Et<sub>2</sub>O versetzt (der Katalysator ist in Et<sub>2</sub>O unlöslich) und mit halbkonz. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein farbloses bis schwach gelbes viskoses Öl, welches nach Filtration über Aluminiumoxid (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ohne weitere Reinigung für nachfolgende Reaktionen verwendet werden kann.

**Ausbeute:** 1.47 g (2.3 mmol), 51 %.



**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.46 (m, 20H, 5-H, 6-H), 1.62 (m, 10H, 4-H), 2.30-2.45 (m, 1-H), 3.30-3.40 (m, 5H, 2-H), (m, 3.43 (m, 5H, 7-H), 3.65-3.75 (m, 5H, 2-H), 3.78 (m, 5H, 2-H), 4.50 (m, 5H, 3-H), 4.88 (m, 3-H).

**<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 19.6 (t, C-5), 19.7 (t, C-5), 25.5 (t, C-6), 25.2 (t, C-6), 30.7 (t, C-4), 30.8 (t, C-4), 35.3 (d, C-1), 38.6 (d, C-1), 40.4 (d, C-1), 43.5 (d, C-1), 62.1 (t, C-7), 62.2 (t, C-7), 62.7 (t, C-7), 65.6 (t, C-2), 67.3 (t, C-2), 68.1 (t, C-2), 94.4 (d, C-3), 98.3 (d, C-3), 98.6 (d, C-3), 100.0 (d, C-3).



**UV/Vis (Acetonitril):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 224 (2.86).

**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 2942 (s, CH-Valenz), 2870 (m), 1736 (w), 1441 (w), 1353 (w), 1261 (w), 1201 (m), 1135 (m), 1121 (m), 1077 (m), 1032 (s), 971 (m), 906 (w), 869 (w), 815 (w).

**Elementaranalyse** (C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>10</sub>, 640.83)

berechnet: C 65.60 H 9.44

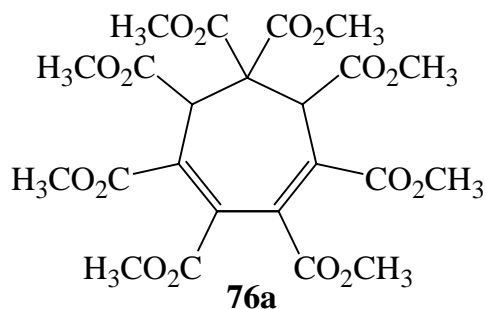
gefunden: C 63.96 H 8.81

### 3.2.3 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (43b) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)-cyclopentan (43c)

#### 3.2.3.1 1,1,2,3,4,5,6,7-Octakis(methoxycarbonyl)-3,5-cycloheptadien (76a) und 1,1,2,3,4,5,6,7-Octakis(methoxycarbonyl)-4,6-cycloheptadien (76b)

38 g (0.27 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**74**) und 11.7 g (0.09 mol) Malonsäuredimethylester (**75**) werden in 60 mL abs. Et<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung unter heftigem Rühren portionsweise mit einer Mischung von Pyridin und Essigsäure (je 1.5 g) versetzt, so daß die Reaktionstemp. bei 35 ° – 45 °C liegt. Danach wird 2 h zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen der Lösung der Feststoff abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der Feststoff wird mit 150 mL Methanol versetzt, kurz aufgekocht und dann erneut filtriert. **76a** befindet sich im Filtrat und kann durch Abkühlen auskristallisiert werden. Der Filtrerrückstand wird aus 500 mL Methanol umkristallisiert und liefert **76b**.

**Ausbeute (76a):** 4.6 g (8.2 mmol), 9 %.



**UV/Vis (Methanol):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 234 nm (3.18), 242 (3.58), 251 (3.55), 276 (3.63).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3013 (w), 2960 (m, CH-Valenz), 1754 (s, C=O), 1742 (s, C=O), 1734 (s, C=O), 1687 (w), 1607 (w), 1436 (m), 1295 (s), 1266 (s), 1245 (s), 1221 (s), 1130 (m), 1004 (m), 991 (m).

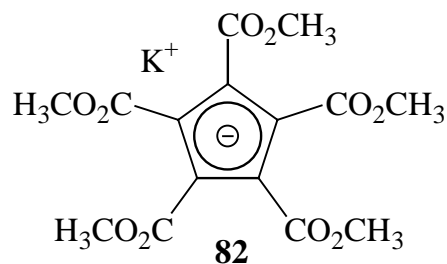
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 558 (4) [ $M^+$ ], 526 (100) [ $M^+ - H, - OCH_3$ ], 495 (44), 467 (26), 435 (50), 423 (37), 370 (28), 324 (27), 293 (21), 279 (15), 171 (26), 159 (17), 59 (14).

**Schmp.:** 182 °C.

Die Substanzen sind literaturbekannt.<sup>[69]</sup>

### 3.2.3.2 1,2,3,4,5-Pentacarbomethoxycyclopentadien (86)

a) 2 g (3.6 mmol) **76b** (es kann stattdessen auch **76a** eingesetzt werden) wird in 10 mL H<sub>2</sub>O gelöst, mit 3.3 g (34 mmol) Kaliumacetat versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt (CO<sub>2</sub>-Entwicklung). Danach wird heiß filtriert und das Filtrat abgekühlt. Dabei kristallisiert fast die gesamte Lösung zu einem Brei, der filtriert und über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet wird. Man erhält das Kaliumsalz **82** als gelben Feststoff vom Schmelzpunkt 170 °C (Zers.) in einer Ausbeute von ca. 70 % (1.0 g).



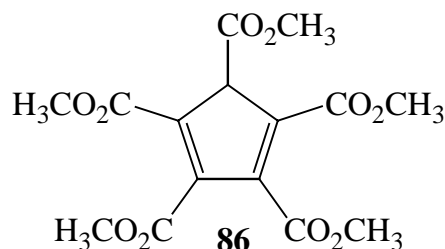
**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 3.78 (s, 15H, OCH<sub>3</sub>).

**MS (FAB, NBA, pos.):**  $m/z$  (%) = 433 (100) [ $M^+ + K$ ], 394 (8) [ $M^+$ ], 231 (8), 192 (16), 137 (10), 124 (9).

**MS (FAB, NBA, neg.):**  $m/z$  (%) = 548 (0.4) [ $M^+ + H^+ + NBA$ ], 547 (1.2) [ $M^+ + NBA$ ], 546 (1.1) [ $M^+ + NBA, - H$ ], 355 (100) [ $M^+ - K$ ], 309 (16), 251 (8), 193 (4), 153 (3) [NBA].

**b)** Das getrocknete Kaliumsalz **82** wird in 5 mL H<sub>2</sub>O gelöst und solange mit konz. HCl versetzt, bis die Kristallisation vollständig ist. Das Cyclopentadien **86** wird abfiltriert und 24 h im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen schwach gelblichen Feststoff vom Schmelzpunkt 148 °C, der sich an der Luft langsam braun verfärbt.

**Ausbeute (a + b):** 0.5 g (1.5 mmol), 42 %.



**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.80 ("s", 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90 ("s", 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.00 ("s", 6H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 3.75 (s, 15H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 53.2 (q, OCH<sub>3</sub>), 117.5 (s, C<sub>Ring</sub>), 169.8 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3039 cm<sup>-1</sup> (w), 3022 (w), 3014 (w), 3010 (w), 2959 (m), 2929 (w), 2854 (w), 1733 (s, C=O), 1712 (s, C=O), 1608 (s), 1461 (s), 1356 (s), 1235 (s), 1219 (s), 1097 (m), 1003 (m), 989 (m).

**UV (Methanol):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 nm (4.66), 280 (4.07), 296 (4.14).

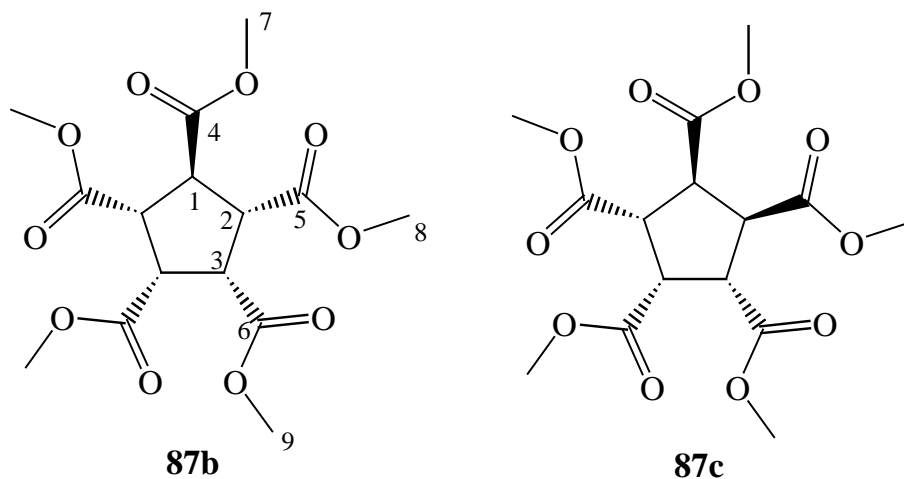
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 356 (8) [M<sup>+</sup>], 325 (7) [M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>], 324 (44) [M<sup>+</sup> - H, - OCH<sub>3</sub>], 294 (16) [M<sup>+</sup> - 2 OCH<sub>3</sub>], 293 (100) [M<sup>+</sup> - H, - 2 OCH<sub>3</sub>], 263 (12), 235 (28), 205 (8), 175 (6), 147 (4), 118 (7), 91 (2), 69 (4), 59 (6).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[69]</sup>

### 3.2.3.3 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan (87b) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan (87c)

3 g (8.4 mmol) Pentaester **86** wird in 120 mL Methanol gelöst, die Lösung mit 0.5 g Pd/C versetzt und in einer Schüttelapparatur nach BECKER, KÖHLER und REICHARDT 4 d mit H<sub>2</sub> hydriert (Raumtemp., Atmosphärendruck). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein Isomerengemisch, das durch Filtration über Kieselgel (EtOAc) weiter gereinigt werden kann. Eine Trennung der Isomeren durch Säulenchromatographie ist jedoch nicht möglich (es kann nur eine Anreicherung erreicht werden). Aus dem hochviskosen Isomerengemisch kristallisiert nach längerem Stehen das Isomer **87b** teilweise aus, die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Das Isomer **87c** kann durch chromatographische Methoden nicht von **87b** abgetrennt werden (für analytische Zwecke können jedoch einzelne Kristalle aus dem öligen Gemisch isoliert werden), so daß für **87c** keine vollständige Charakterisierung möglich war (das Mengenverhältnis kann mittels GC-Analyse auf 4 : 1 abgeschätzt werden).

**Ausbeute (Gemisch):** 2.81 g (7.8 mmol), 93 %.



Spektroskopische Daten von **87b**:

**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.42 (dd,  $J_{1-H/2-H}$  = 8.6 Hz, 1H, 2-H), 3.48 (dd, 1H, 3-H), 3.69 (s, 6H, 8-H oder 9-H), 3.71 (s, 6H, 8-H oder 9-H), 3.77 (s, 3H, 7-H), 4.12 (t,  $J_{1-H/2-H}$  = 8.5 Hz, 1H, 1-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 47.3 (d, C-1), 48.1 (d, C-3), 48.8 (d, C-2), 52.1 (q, C-8 oder C-9), 52.4 (q, C-8 oder C-9), 52.7 (q, C-7), 170.7 (s, C-5 oder C-6), 170.8 (s, C-5 oder C-6), 174.0 (s, C-4).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 2989  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2961 (m), 2924 (w), 2917 (w), 2853 (w), 1736 (vs, C=O), 1439 (s), 1337 (s), 1283 (s), 1267 (s), 1216 (s), 1120 (m), 1111 (m), 1056 (m), 1039 (m), 1009 (m), 971 (m), 906 (m), 841 (m), 836 (m).

**UV (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 210 nm (2.78), 230 (2.50), 240 (2.22), 260 (1.81), 286 (1.69), 300 (1.65), 342 (1.56).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 360 (4)  $[\text{M}^+]$ , 329 (100)  $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$ , 300 (21), 271 (78), 209 (65), 197 (44), 183 (32), 151 (61), 139 (18), 124 (17), 93 (13), 79 (10), 65 (8)  $[\text{M}^+ - 5 \times \text{CO}_2\text{CH}_3]$ , 59 (27).

**Schmp.:** 55 °C.

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , 360.29)

berechnet: C 50.00 H 5.59

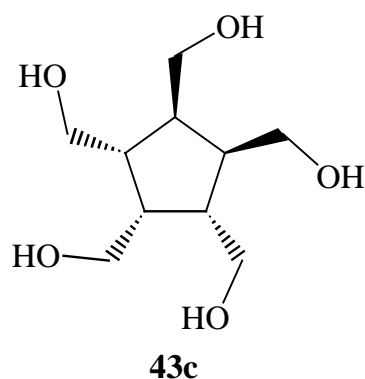
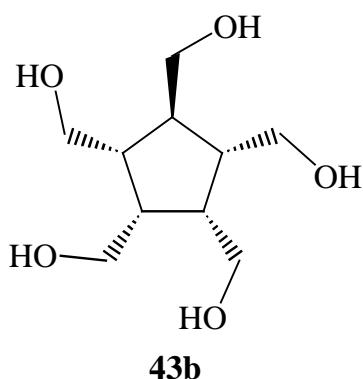
gefunden: C 50.21 H 5.72

**Röntgenstrukturanalyse:** siehe Anhang 4.1.3.

### 3.2.3.4 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (43b) und *cis,trans,cis,cis*-Pentakis(hydroxymethyl)cyclopentan (43c)

2.5 g (7 mmol) des Gemisches aus **87b** und **87c** werden in 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und 60 mL Benzol gelöst und die Lösung mit 1 g (26 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Dabei wird das  $\text{LiAlH}_4$  in eine Soxhlethülse gegeben und mit dem refluxierenden Ether während 2 d extrahiert. Danach wird die resultierende Mischung mit 8 mL 50%igem wässr. Methanol hydrolysiert. Die Mischung wird filtriert und der Feststoff mehrfach (mind. 3 mal) mit Methanol extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man ein schwach gelbliches hochviskoses Öl.

**Ausbeute:** 0.31 g (1.4 mmol), 20 %.



Spektroskopische Daten für das Gemisch aus **43b** und **43c**:

**$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  = 1.63-1.73 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 2.05-2.20 (m, 2H,  $-\text{CH}-$ ), 2.38-2.52 (m, 2H,  $-\text{CH}-$ ), 3.58-3.82 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta$  = 45.5 (d,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ), 46.0 (d,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ), 46.7 (d,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ), 60.0 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 63.2 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 65.5 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3334  $\text{cm}^{-1}$  (s, OH-Valenz), 2970 (m), 2945 (m), 2921 (m), 2884 (m), 1020 (m).

**UV (Methanol):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (1.37).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , 220.25)

berechnet: C 54.53 H 9.15

gefunden: C 54.43 H 7.22

Die folgende Vorschrift liefert deutliche bessere Ausbeuten:

6.0 g (18 mmol) des Gemisches aus **87b** und **87c** werden in 100 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und die Lösung langsam mit 3.0 g (78 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 2 d unter Rückfluß erhitzt. Die resultierende Mischung wird mit 8 mL 50%igem wässr. Methanol hydrolysiert, filtriert und der Feststoff mehrfach (mind. dreimal) mit Isopropanol heiß extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein schwach gelbliches hochviskoses Öl, aus dem

nach mehrere Monaten Kristalle ausfallen, die jedoch nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

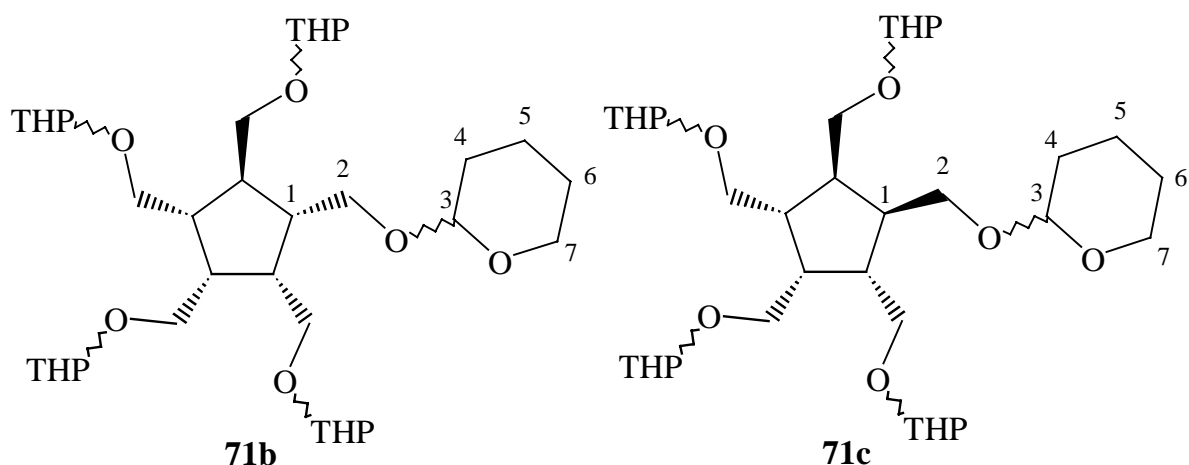
**Ausbeute:** 1.98 g (9.0 mmol), 50 %.

Die **spektroskopischen Daten** entsprechen den oben aufgeführten.

### 3.2.3.5 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(tetrahydropyranylmethoxymethyl)cyclopentan (71b) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(tetrahydropyranylmethoxymethyl)cyclopentan (71c)

1.0 g (4.5 mmol) des Gemisches aus **43b** und **43c** wird zu einer Lösung von 5 mL (4.6 g, 55 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran in 20 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben, 100 mg Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) dazugegeben und die Lösung 5 d bei Raumtemp. gerührt. Der Fortschritt der Reaktion kann am allmählichen Lösen der Pentaole sowie an der Trübung der Reaktionslösung verfolgt werden. Dann wird die Reaktionsmischung mit 50 mL Et<sub>2</sub>O versetzt (der Katalysator ist in Et<sub>2</sub>O unlöslich) und mit halbkonz. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein farbloses bis schwach gelbes viskoses Öl, welches nach Filtration über Aluminiumoxid ohne weitere Reinigung für nachfolgende Reaktionen verwendet werden kann.

**Ausbeute:** 2.24 g (3.5 mmol), 78 %.





**$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.55 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (m, CH), 2.37 (m, CH), 2.56 (s, b, CH), 2.72 (m, CH), 2.90 (m, CH), 3.50 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.85 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.58 (s, b, 3H, 3-H), 4.83 (m, 1H, 3-H), 4.95 (m, 1H, 3-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 19.42 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 19.52 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 19.67 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 19.73 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 25.27 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 25.38 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 25.43 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 25.5 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 30.61 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 30.66 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 30.71 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 30.87 (t, THP- $\text{CH}_2$ ), 43.0 (d, "b", C-1), 62.0 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 62.1 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 62.2 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 62.9 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 63.3 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.4 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 67.3 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 94.6 (d, C-3), 98.4 (d, C-3), 98.7 (d, C-3), 98.9 (d, C-3), 99.0 (d, C-3).

Die NMR-Spektren sind aufgrund der Bildung von Stereoisomeren nicht genau zuzuordnen.

**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 2942  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_2$ -Valenz), 2870 (m), 1736 (w), 1454 (m), 1441 (m), 1353 (m), 1322 (m), 1261 (m), 1200 (m), 1135 (m), 1121 (s), 1077 (m), 1058 (m), 1032 (s), 971 (m), 971 (m), 906 (m), 869 (m).

**UV/Vis (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 226 nm (2.8).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_{10}$ , 640.83)

berechnet: C 65.60 H 9.44

gefunden: C 63.96 H 8.81

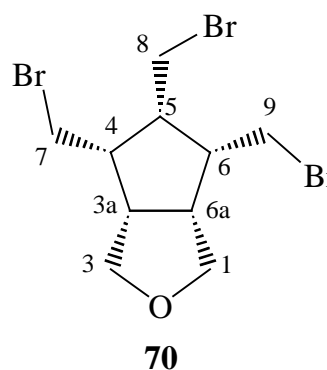
### 3.2.4 Versuche zur Synthese von *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)-cyclopentan (69a)

#### 3.2.4.1 Bromierung von 43a mit $\text{PPh}_3\text{Br}_2$ in $\text{CCl}_4$ – Synthese von 70

9.8 g (37 mmol) Triphenylphosphin wird unter  $\text{N}_2$  in 100 mL trockenem  $\text{CCl}_4$  unter Rühren bei 0 °C gelöst und die Lösung langsam mit 0.74 g (44 mmol, 2.3 mL) Brom versetzt und 3 h bei 0 °C gerührt. Dann wird portionsweise 1.2 g (6.8 mmol) all-*cis*-Pentaol **43a** zugegeben und die Mischung 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird überschüssiges  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$

mit wenig Methanol zersetzt (ca. 3 h erhitzen), der Feststoff abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Diese Lösung muß über Fluorisil<sup>®</sup> filtriert werden, um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Das erhaltene Rohgemisch (Ausbeute 1.78 g) enthält mind. 3 Substanzen, von denen mittels Dünnschicht-chromatographie (Hexan : Essigester = 9 : 1;  $R_F = 0.40$ ) nur das Tribrom-Produkt **70** als farbloses hochviskoses Öl, welches nach längerem Stehen kristallisiert, charakterisiert werden kann. Durch Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  können für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

**Ausbeute (70):** 200 mg (0.5 mmol), 7 %.



**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.69 (m, 3H, 4-H, 5-H, 6-H), 2.99 (m, 2H, 3a-H, 6a-H), 3.48 (m, 4H, 7-H<sub>B</sub>, 8-H, 9-H<sub>B</sub>), 3.51 (d,  $J$  = 10.3 Hz, 2H, 1-H<sub>B</sub>, 3-H<sub>B</sub>), 3.75 (m, 2H, 7-H<sub>A</sub>, 9-H<sub>A</sub>), 3.92 (d,  $J$  = 10.3 Hz, 2H, 1-H<sub>A</sub>, 3-H<sub>A</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 27.5 (t, C-8), 31.3 (t, C-7, C-9), 45.0 (d, H-5), 47.9 (d, C-4, C-6), 49.2 (d, -CH-), 68.1 (t, -CH<sub>2</sub>O-).

**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 2964  $\text{cm}^{-1}$  (s, CH-Valenz), 2934 (s), 2866 (s), 1487 (w), 1440 (s), 1341 (w), 1269 (s), 1222 (s), 1184 (m), 1075 (m), 1057 (s), 906 (m), 814 (m), 732 (s), 646 (s).

**UV/Vis (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 234 (2.68), .

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 391 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 313 (22), 311 (44), 309 (22), 283 (8), 281 (16), 279 (8), 201 (31), 199 (24), 149 (15), 131 (27), 119 (100), 105 (67), 91 (76), 79 (55), 67 (42), 53 (38), 41 (33).

**Schmp.:** 74 °C

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ , 390.94)

berechnet: C 30.72 H 3.87

gefunden: C 30.86 H 3.77

**Röntgenstrukturanalyse:** siehe Anhang, 4.1.4.

Zwei weitere Produkte konnten isoliert werden, eine Strukturzuordnung war bisher jedoch nicht möglich.

**Substanz A** (Hexan : Essigester = 9 : 1;  $R_F = 0.75$ ): 200 mg **$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.03$  (m,  $-\text{CH}_2-$ ),  $3.43$  (m,  $-\text{CH}_2-$ ). **$^{13}\text{C}$  NMR (100.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 30.9$  (t),  $32.5$  (t).**Substanz B** (Hexan : Essigester = 9 : 1;  $R_F = 0.45$ ): 60 mg (leicht verunreinigt). **$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.27$  (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ),  $2.33$  (s, 2H,  $-\text{CH}-$ ),  $2.82$  (m, 2H,  $-\text{CH}-$ ),  $3.59$  ("t", 2H,  $-\text{CH}_2-$ ),  $3.69$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ),  $3.75$  ("d", 2H,  $-\text{CH}_2-$ ),  $3.81$  ("d", 4H,  $-\text{CH}_2$ ). **$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 30.1$  (t,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ),  $30.2$  (t,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ),  $41.6$  (d,  $-\text{CH}-$ ),  $44.2$  (d,  $-\text{CH}-$ ),  $44.8$  (d,  $-\text{CH}-$ ),  $61.6$  (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ).**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 394 (15) [ $\text{M}^+$ ], 392 (36) [ $\text{M}^+$ ], 390 (31) [ $\text{M}^+$ ], 388 (14) [ $\text{M}^+$ ], 313 (16), 311 (32), 309 (18), 283 (4), 281 (9), 279 (6), 201 (33), 199 (28), 187 (24), 185 (26), 149 (17), 131 (16), 119 (100), 105 (69), 91 (65), 79 (42), 67 (32), 53 (31), 41 (22).

NMR- und Massenspektrum lassen den Schluß zu, daß es sich bei **Substanz B** um ein Isomer von **70** handelt.

### 3.2.4.2 Bromierung von **71a** mit $\text{PPh}_3\text{Br}_2$ in $\text{CCl}_4$

2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphin wird in 40 mL  $\text{CCl}_4$  gelöst und die Lösung bei 0 °C langsam mit 0.5 mL (1.6 g, 10 mmol) Brom, in 10 mL  $\text{CCl}_4$  gelöst, versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird 1.0 g (4.5 mmol) **71a** in 10 mL  $\text{CCl}_4$  schnell zugegeben und 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert, überschüssiges  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$  mit wenig Methanol zersetzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Diese Lösung muß über Flourisil<sup>®</sup> filtriert werden, um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Das erhaltene Rohgemisch (Ausbeute 0.52 g) enthält mind. 3 Substanzen, von denen mittels Dünnschichtchromatographie (Hexan : Essigester = 9 : 1;  $R_F = 0.45$ ) wiederum nur das Tribrom-Produkt **70** als farbloses hochviskoses Öl, isoliert und identifiziert werden kann.

**Ausbeute:** 20 mg (0.045 mmol), 1 %.

Die **spektroskopischen Daten** entsprechen denen von Versuch 3.2.4.1.

### 3.2.4.3 Bromierung von **43a** mit $\text{PBr}_3$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

1.0 g (4.5 mmol) all-*cis*-Pentaol **43a** wird unter Rühren mit 40 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Dann wird langsam 2.2 mL (6.22 g, 23 mmol)  $\text{PBr}_3$ , in 20 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bei Raumtemp. zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 48 h zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen vorsichtig 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mehrfach mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein hellbraunes Öl erhalten, das sich nach wenigen Tagen schwarz verfärbt. Es handelt sich dabei um ein komplexes Produktgemisch (4-6 Hauptprodukte), welches weder durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt. Das Edukt **43a** kann aufgrund der wässrigen Aufarbeitung nicht wieder zurückgewonnen werden.

#### 3.2.4.4 Bromierung von **43a** mit $\text{PBr}_3$ in DMF

3.3 mL (9.5 g, 35 mmol)  $\text{PBr}_3$  wird langsam zu 70 mL frisch dest. DMF unter Ar getropft. Dabei muß kräftig gerührt werden, da sich eine dickflüssige Mischung bildet. Danach wird langsam eine Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) all-*cis*-Pentaol **43a** in 10 mL DMF zugetropft. Dann wird 40 h bei 50-60 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Mischung langsam in ges.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegeben. Es wird dreimal mit je 125 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, zur Verbesserung der Phasentrennung muß weiteres  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegeben werden (Achtung: Die organische Phase hat eine geringere Dichte als die wässr. Phase!). Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen im Vakuum wird eine braunschwarze Lösung erhalten, die noch große Mengen DMF enthält. Diese Lösung wird in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mehrfach mit 5 M HCl und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (0.25 g) wird über Florisil<sup>®</sup> (60-100 Mesh)/ $\text{CHCl}_3$  filtriert. Man erhält 0.12 g einer gelben hochviskosen Flüssigkeit. Das gewünschte **69a** kann jedoch durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie nicht identifiziert werden, statt dessen wird unter diesen Versuchsbedingungen Eliminierung beobachtet. Das Edukt **43a** kann aufgrund der wässrigen Aufarbeitung nicht wieder zurückgewonnen werden.

$^1\text{H}$  NMR (400.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.0-3.0 (mehrere Multipletts, -CH-), 3.0-4.0 (mehrere Multipletts,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.95 (m, = $\text{CH}_2$ ), 5.02 (m, = $\text{CH}_2$ ), 5.42 ("t"), 5.51 (m).

#### 3.2.4.5 Bromierung von **43a** mit HBr

1.0 g (4.5 mmol) all-*cis*-Pentaol **43a** wird in 20 mL konz. HBr gelöst, 5 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben und die Mischung 24 h unter  $\text{N}_2$  zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird mehrfach mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die vereinigten Extrakte dreimal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein hellbraunes viskoses Öl erhalten, welches sich nach wenigen Stunden bereits zu verfärben beginnt (Zersetzung !). Es wird ein komplexes Produktgemisch (4-6 Hauptprodukte) erhalten, welches weder durch  $^1\text{H}$  NMR-

Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt. Das Edukt **43a** kann nicht wieder zurückgewonnen werden.

#### 3.2.4.6 Bromierung von **43a** mit Thionylbromid

0.8 g (3.6 mmol) all-*cis*-Pentaol **43a** wird in 15 mL trockenem Pyridin gelöst und die Lösung langsam bei Raumtemp. mit 1.6 mL (4.2 g, 20 mmol) Thionylbromid in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Nach 12 h Rückflußkochen und Abkühlen wird die Lösung vorsichtig mit 50 mL H<sub>2</sub>O versetzt und mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL Portionen) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, mehrfach mit 1 N HCl, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und schließlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lösungsmittels wird ein komplexes Produktgemisch (4 Hauptprodukte, diverse Nebenprodukte) erhalten, welches weder durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt. Das Edukt **43a** kann nicht wieder zurückgewonnen werden.

#### 3.2.4.7 Bromierung von **43a** mit Tetrabrommethan/Triphenylphosphin

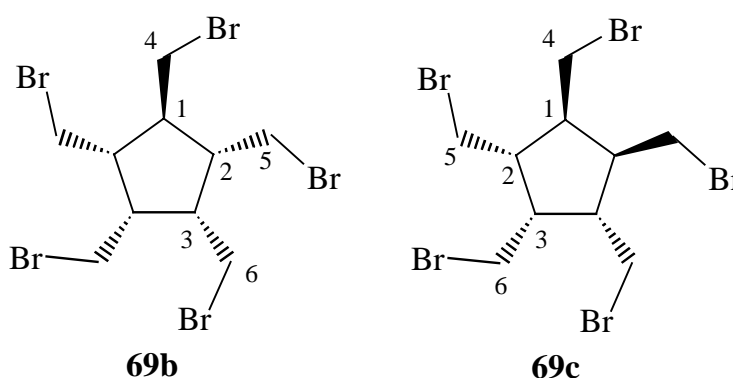
0.75 g (3.4 mmol) all-*cis*-Pentaol **43a** wird unter Rühren zu einer Lösung von 11.3 g (34 mmol) CBr<sub>4</sub> in 30 mL trockenem Et<sub>2</sub>O gegeben. Dann wird langsam eine Lösung von 8.9 g (34 mmol) PPh<sub>3</sub> in 25 mL trockenem Et<sub>2</sub>O zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 10 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der gebildete Feststoff abfiltriert, zweimal mit Pentan nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum von Et<sub>2</sub>O und Pentan befreit. Der resultierende Feststoff wird in einem Gemisch aus CCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 : 1) gelöst und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (CCl<sub>4</sub>) weiter gereinigt. Es wird ein Produktgemisch (3 Produkte) erhalten, welches weder durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt **69a** gibt. Das Edukt **43a** kann nicht wieder zurückgewonnen werden.

### 3.2.5 1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)cyclopentane **69b** und **69c**

#### 3.2.5.1 Bromierung des Gemisches von **43b** und **43c** mit $\text{PPh}_3\text{Br}_2$ in $\text{CCl}_4$ – Synthese von **69b** und **69c**

13.2 g (50 mmol)  $\text{PPh}_3$  wird unter  $\text{N}_2$  in 140 mL abs.  $\text{CCl}_4$  gelöst und die Lösung bei 0 °C langsam mit 3 mL (9.3 g, 58 mmol)  $\text{Br}_2$  in 30 mL  $\text{CCl}_4$  versetzt und weitere 3 h bei 0 °C gerührt. Dann wird die Suspension auf ca. 70 °C erwärmt und portionsweise 0.85 g (3.9 mmol) des Pentaolgemisches (**43b** und **43c**) mittels Spatel zugegeben (wenn die Pentaole vorgelegt werden, sind durch die Unlöslichkeit der Alkohole in allen halogenierten Lösungsmitteln i. A. keine Reaktion oder nur Ausbeuten < 2 % zu erzielen). Danach wird noch 48 h zum Sieden erhitzt, das überschüssige  $\text{PPh}_3\text{Br}_2$  mit wenig Methanol zersetzt (ca. 3 h erhitzen), der Feststoff abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Diese Lösung muß über Florisil<sup>®</sup> filtriert werden, um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein farbloses hochviskoses Öl, welches selbst bei -25 °C im Dunkeln nicht lange gelagert werden kann (Gelbfärbung nach 12 h !). Die isomeren Produkte **69b** und **69c** können durch keine Trennoperation separiert werden.

**Ausbeute:** 1.53 g (2.9 mmol), 74 %.



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.23 (m, 1H, -CH-), 2.34 (s, "b", 3H, -CH-), 2.60 (m, 2H, -CH-), 2.72 ("t", 2H, -CH-), 2.90 (m, 2H, -CH-), 3.45 (t,  $J$  = 10.0 Hz, 1H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.50-3.65 (m, 17H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.75 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 28.8 (d, -CH-), 32.3 (d, -CH-), 32.4 (d, -CH-), 35.2 (d, -CH-), 35.7 (d, -CH-), 38.3 (d, -CH-), 46.0 (t, -CH<sub>2</sub>Br), 46.2 (t, -CH<sub>2</sub>Br), 46.6 (t, -CH<sub>2</sub>Br), 46.9 (t, -CH<sub>2</sub>Br), 47.3 (t, -CH<sub>2</sub>Br), 49.1 (t, -CH<sub>2</sub>Br).

**MS (GC MS, 12:55 min):**  $m/z$  (%) = 455 (1) [ $\text{M}^+$  - Br], 377 (14) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 375 (50) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 373 (51) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 371 (15) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 295 (48) [ $\text{M}^+$  - 3 HBr], 293 (100) [ $\text{M}^+$  - 3 HBr], 291 (51) [ $\text{M}^+$  - 3 HBr], 213 (37) [ $\text{M}^+$  - 4 HBr], 211 (33) [ $\text{M}^+$  - 4 HBr], 133 (21) [ $\text{M}^+$  - 5 HBr], 119 (17), 105 (15), 91 (19), 79 (20), 53 (32).

**MS (GC MS, 14:18 min):**  $m/z$  (%) = 455 (1) [ $\text{M}^+$  - Br], 377 (12) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 375 (40) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 373 (40) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 371 (11) [ $\text{M}^+$  - 2 HBr], 295 (49) [ $\text{M}^+$  - 3 HBr], 293 (100) [ $\text{M}^+$  - 3 HBr], 291 (51) [ $\text{M}^+$  - 3 HBr], 213 (50) [ $\text{M}^+$  - 4 HBr], 211 (40) [ $\text{M}^+$  - 4 HBr], 133 (22) [ $\text{M}^+$  - 5 HBr], 119 (14), 105 (16), 91 (21), 79 (22), 53 (36).

### 3.2.5.2 Bromierung des Gemisches der THP-Ether **71b** und **71c** mit $\text{PPh}_3\text{Br}_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

0.8 g (3.0 mmol) Triphenylphosphin wird in 25 mL trockenem  $\text{CCl}_4$  gelöst und die Lösung unter  $\text{N}_2$  bei 0 °C langsam mit 0.5 g (3 mmol, 0.2 mL)  $\text{Br}_2$  in 10 mL trockenem  $\text{CCl}_4$  versetzt. Dann wird 1 h bei 0 °C gerührt und danach 0.3 g (0.5 mmol) des Gemisches von **71b** und **71c** in 5 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf einmal zugegeben. Dann wird 5 d bei Raumtemp. gerührt. Nach beendigter Reaktion wird der größte Teil des Triphenylphosphins abfiltriert und die resultierende Lösung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vom restlichen Triphenylphosphin befreit. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das gelbliche, viskose Öl mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan : Essigester = 85 : 15,  $R_F$  = 0.6) getrennt. Man erhält ein farbloses, hochviskoses Öl, welches die gleichen spektroskopischen Daten wie Versuch 3.2.5.1 liefert.

**Ausbeute:** 27 mg (0.05 mmol), 10 %.



### 3.2.5.3 Bromierung des Gemisches von **43b** und **43c** mit $\text{PBr}_3$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

1.0 g (4.5 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird unter Rühren in 40 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Dann wird langsam 2.2 mL (6.2 g, 23 mmol)  $\text{PBr}_3$  in 20 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. zugetropft und die Reaktionsmischung 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung vorsichtig mit 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mehrfach mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein braunes Öl erhalten, das sich nach wenigen Tagen schwarz verfärbt. Es handelt sich dabei um ein komplexes Produktgemisch (4-6 Hauptprodukte), welches weder durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf die gewünschten Produkte gibt (es können jedoch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum immer noch Hydroxymethylgruppen bei  $\delta = 4.0\text{-}4.5$  erkannt werden). Die Edukte **43b** und **43c** können nicht wieder zurückgewonnen werden.

### 3.2.5.4 Bromierung des Gemisches von **43b** und **43c** mit $\text{HBr}$

1.0 g (4.5 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird in 20 mL konz.  $\text{HBr}$  gelöst, 5 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dazugegeben und die Mischung 24 h unter  $\text{N}_2$  zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird mehrfach mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die vereinigten Extrakte dreimal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein hellbraunes viskoses Öl erhalten, welches sich nach wenigen Stunden bereits zu verfärben beginnt (Zersetzung!). Es wird ein komplexes Produktgemisch (4-6 Hauptprodukte) erhalten, welches weder durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt. Die Edukte **43b** und **43c** können nicht wieder zurückgewonnen werden (siehe auch Versuch 3.2.4.5).

### 3.2.5.5 Bromierung des Gemisches von **43b** und **43c** mit Thionylbromid

0.55 g (2.5 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird in 10 mL trockenem Pyridin gelöst und langsam bei Raumtemp. mit 1.2 mL (3.1 g, 15 mmol) Thionylbromid in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

versetzt. Dann wird die Reaktionslösung 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird vorsichtig mit 35 mL H<sub>2</sub>O versetzt und mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL Portionen) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, mehrfach mit 1 N HCl-Lösung, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und schließlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lösungsmittels wird ein komplexes Produktgemisch (4-5 Hauptprodukte, diverse Nebenprodukte) erhalten, welches weder durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt. Die Edukte **43b** und **43c** können nicht wieder zurückgewonnen werden.

### 3.2.5.6 Bromierung des Gemisches von **43b** und **43c** mit CBr<sub>4</sub>/PPh<sub>3</sub>

0.64 g (2.9 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird unter Rühren zu einer Lösung von 9.6 g (29 mmol) CBr<sub>4</sub> in 25 mL trockenem Et<sub>2</sub>O gegeben. Dann wird langsam eine Lösung von 7.6 g (29 mmol) PPh<sub>3</sub> in 25 mL trockenem Et<sub>2</sub>O zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 10 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der gebildete Feststoff abfiltriert, zweimal mit Pentan nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum von Et<sub>2</sub>O und Pentan befreit. Der resultierende Feststoff wird in einem Gemisch aus CCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 : 1) gelöst und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (CCl<sub>4</sub>) weiter gereinigt. Es wird ein Produktgemisch (3 Produkte) erhalten, welches weder durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt. Die Edukte **43b** und **43c** können nicht wieder zurückgewonnen werden.

## 3.2.6 Versuche zur Synthese der 1,2,3,4,5-Pentakis(halogenmethyl)cyclopentane **72a-c** und **73a-c**

### 3.2.6.1 Reaktion von **43b** und **43c** mit Thionylchlorid in Pyridin

0.5 g (2.3 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird in 10 mL trockenem Pyridin gelöst und langsam bei Raumtemp. mit 1.7 mL (2.74 g, 23 mmol) Thionylchlorid in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Dann wird die Reaktionslösung 12 h zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen vorsichtig mit 35 mL H<sub>2</sub>O versetzt und mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL Portionen) extrahiert. Die

organischen Phasen werden vereinigt, mehrfach mit 1 N HCl-Lösung, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und schließlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels wird ein komplexes Produktgemisch (5 Hauptprodukte, diverse Nebenprodukte) erhalten, welches weder durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt **72a** gibt (erneut werden bei Verwendung einer Base Eliminierungsprodukte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum detektiert). Das Edukt **43a** kann aufgrund der wässrigen Aufarbeitung nicht wieder zurückgewonnen werden.

Auch die analoge Verwendung von **43a** liefert keine Hinweise auf die Bildung von **72a**.

### 3.2.6.2 Reaktion von **43b** und **43c** mit Thionylchlorid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

0.5 g (2.3 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird in 20 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, tropfenweise mit einer Lösung von 1.7 mL (2.74 g, 23 mmol) Thionylchlorid, in 5 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, versetzt. Nach 6 h Rückflußkochen (bzw. bis kein unlöslicher Rückstand mehr zu erkennen ist) und Abkühlen wird das überschüssige Thionylchlorid mit H<sub>2</sub>O zersetzt und die organische Phase abgetrennt. Dann wird mehrfach mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit H<sub>2</sub>O gewaschen (bis Waschwasser neutral) und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man braunes Öl (Rohausbeute: 0.15 g), welches ein komplexes Produktgemisch enthält. Weder durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse des Gemisches kann ein Hinweis auf das gewünschte Produkt erhalten werden.

Auch hier liefert die analoge Verwendung von **43a** keine Hinweise auf die Bildung von **72a**.

### 3.2.6.3 Reaktion von **43b** und **43c** mit PCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

1.0 g (4.5 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird unter Rühren in 40 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Dann wird langsam 2.0 mL (3.2 g, 23 mmol) PCl<sub>3</sub> in 20 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. zutropft und die Reaktionsmischung 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird vorsichtig mit 30 mL H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die organische mehrfach mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein gelbes Öl

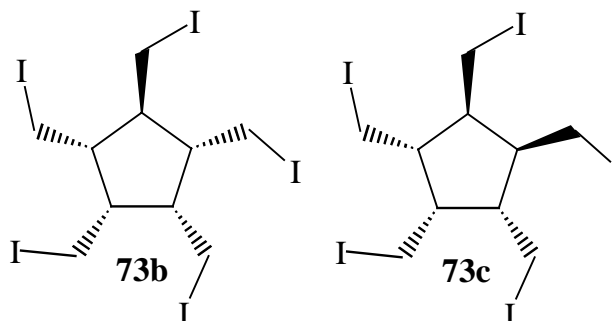
erhalten, das sich nach wenigen Stunden schwarz verfärbt. Es handelt sich dabei um ein komplexes Produktgemisch, welches weder durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie, noch durch GC/MS-Analyse einen Hinweis auf das gewünschte Produkt gibt (es können jedoch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum immer noch Hydroxymethylgruppen erkannt werden,  $\delta = 4.0 - 4.5$ ). Die Edukte **43b** und **43c** können nicht wieder zurückgewonnen werden. Auch hier liefert die analoge Verwendung von **43a** keine Hinweise auf die Bildung von **72a**.

### 3.2.6.4 Reaktion von **43b** und **43c** mit rotem Phosphor/ $\text{I}_2$

Eine Mischung aus 4.3 g (17 mmol)  $\text{I}_2$  und 0.35 g (11 mmol) rotem Phosphor wird 1 h auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt. Dann wird 0.5 g (2.3 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** tropfenweise (dabei kann eine Halogenlampe als Wärmequelle zur Verbesserung der Tropffähigkeit des Gemisches eingesetzt werden) so zugeben, daß jeder Tropfen vollständig abreagiert. Die erhaltene Mischung wird dann noch 5 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Mischung wird mit 50 mL Benzol verdünnt, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und überschüssiges  $\text{PI}_3$  mit Eis/ $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt. Die Reaktionsmischung wird fünfmal mit Benzol (50 mL Portionen) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung gewaschen (um Iod zu entfernen) und schließlich mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Benzol wird im Vakuum entfernt und man erhält 0.3 g eines braunen Rohproduktes, daß sich bei Säulenchromatographie an Kieselgel ( $\text{CCl}_4$ ) schnell zersetzt, so daß das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Rohproduktes nicht zurückerhalten wird (alle Iodmethylgruppen sind verschwunden).

Die analoge Verwendung von **43a** liefert dagegen keine Hinweise auf die Bildung von **73a**.

**Rohausbeute:** 0.3 g (0.4 mmol), 17 %.



$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.30$  ("s", 1H,  $\text{-CH-}$ ),  $2.40$  ("t", 2H,  $\text{-CH-}$ ),  $2.70$  (m, 2H,  $\text{-CH-}$ ),  $3.10\text{-}3.40$  (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{I}$ ).

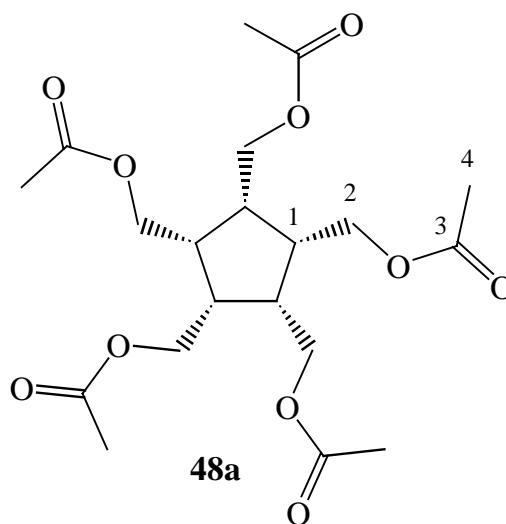
**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -0.5 (t,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 5.0 (t,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 5.1 (t,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 8.5 (t,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 11.6 (t,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 12.0 (t,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 16.3 ( $-\text{CH}_2\text{I}$ ), 48.3 (d,  $-\text{CH}-$ ), 48.9 (d,  $-\text{CH}-$ ), 49.7 (d,  $-\text{CH}-$ ), 50.0 (d,  $-\text{CH}-$ ), 50.5 (d,  $-\text{CH}-$ ), 50.9 (d,  $-\text{CH}-$ ), 51.1 (d,  $-\text{CH}-$ ).

### 3.2.7 1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentane 48a-c

#### 3.2.7.1 *cis,cis,cis,cis*,-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (48a)

1.0 g (4.5 mmol) **43a** wird in 30 mL (33.1 g, 0.42 mol) Acetylchlorid gelöst und die Mischung 2 d zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Acetylchlorid wird im Vakuum möglichst vollständig entfernt, das Rohgemisch vorsichtig mit 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt und die wässr. Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung auf einen schwach basischen pH-Wert eingestellt. Es wird dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die vereinigten org. Phasen noch dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach dem Trocknen des Ether-Extraktes mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein schwachgelbes viskoses Öl, das mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Essigester,  $R_F$  = 0.55) zu einem farblosen viskosen Öl von charakteristisch fruchtigem Geruch gereinigt werden kann.

**Ausbeute:** 1.76 g (4.1 mmol), 91 %.



**$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.06 (s, 15H, 4-H), 2.68 (s, b, 5H, 1-H), 4.22 (s, 10H, 2-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 20.9 (d, C-4), 41.5 (q, C-1), 62.4 (t, C-2), 170.6 (s, C-3).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 2958 cm<sup>-1</sup> (w, CH<sub>2</sub>-Valenz), 2903 (w), 1741 (s, C=O), 1469 (w), 1450 (w), 1369 (m), 1240 (s), 1036 (m), 976 (w).

**UV (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 210 nm (2.51), 220 (2.42), 230 (2.12), 244 (1.47).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 429 (0.5) [M<sup>+</sup> - H], 267 (2), 225 (5), 208 (6), 190 (15), 148 (34), 130 (100) [M<sup>+</sup> - 5 x H<sub>3</sub>CCOOH], 118 (16), 91 (8), 79 (4).

**Elementaranalyse** (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>, 430.43)

berechnet: C 55.81 H 7.02

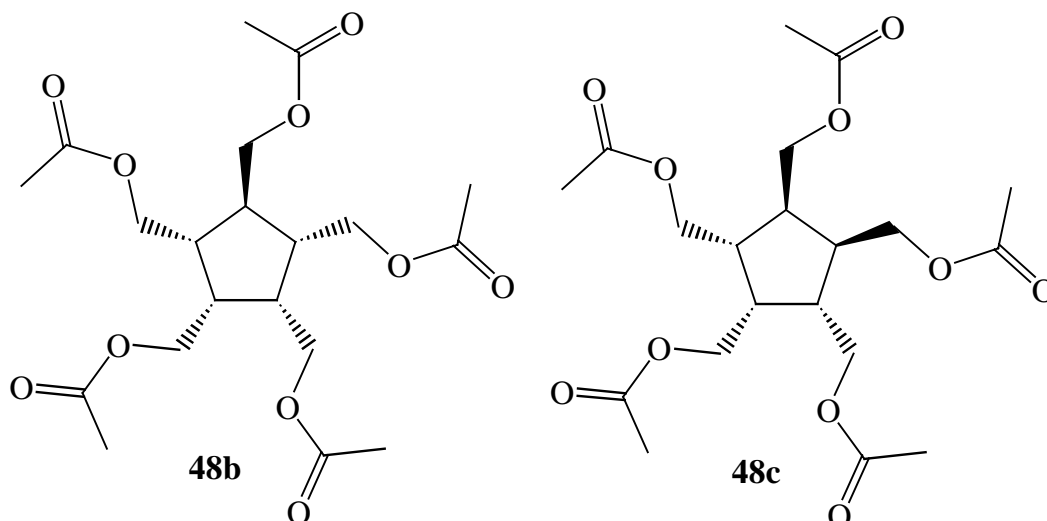
gefunden: C 55.25 H 6.79

### 3.2.7.2 *trans,cis,cis,cis*,-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (48b) und *cis,trans,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (48c)

1.0 g (4.5 mmol) des Gemischs aus **43b** und **43c** wird in 30 mL (33.1 g, 0.42 mol) Acetylchlorid gelöst und die Mischung 2 d zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Acetylchlorid wird im Vakuum möglichst vollständig entfernt, das Rohprodukt vorsichtig mit 30 mL H<sub>2</sub>O behandelt und die wässr. Lösung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung auf einen schwach basischen pH-Wert eingestellt. Dann wird dreimal mit Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt und die vereinigten org. Phasen noch dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach dem Trocknen des Ether-Extraktes mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein schwachgelbes viskoses Öl, das mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Essigester, R<sub>F</sub> = 0.55) zu einem farblosen viskosen Öl von charakteristisch fruchtigem Geruch gereinigt werden kann. Eine chromatographische Trennung der beiden Isomeren gelingt jedoch nicht.

**Ausbeute (2 Isomere):** 1.6 g (3.7 mmol), 82 %.

**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.85-1.92 (m, -CH-), 2.00-2.08 (m, -CH-), 2.06 (s, -CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, -CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, -CH<sub>3</sub>), 2.22- 2.33 (m, -CH-), 2.59-2.63 (m, -CH-), 4.09-4.17 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>O-).



**$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 20.8 (q,  $-\text{CH}_3$ ), 20.9 (q,  $-\text{CH}_3$ ), 20.9 (q,  $-\text{CH}_3$ ), 41.7 (d,  $-\text{CH}-$ ), 42.0 (d,  $-\text{CH}-$ ), 42.2 (d,  $-\text{CH}-$ ), 43.1 (d,  $-\text{CH}-$ ), 43.3 (d,  $-\text{CH}-$ ), 43.4 (d,  $-\text{CH}-$ ), 61.7 (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 63.8 (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 64.0 (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 65.4 (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 65.6 (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 66.0 (t,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 170.6 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 170.7 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 170.8 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 170.9 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 2968  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_2$ -Valenz), 2940 (m), 2921 (m), 1747 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1743 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1739 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1471 (m), 1436 (m), 1392 (m), 1370 (s), 1236 (s), 1233 (s), 1036 (s), 975 (m), 930 (m), 820 (m), 606 (m).

**UV (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 210 nm (2.50), 220 (2.40), 230 (2.10), 245 (1.45).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 430 (1) [ $\text{M}^+$ ], 387 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ], 327 (4), 285 (2), 225 (4), 208 (5), 190 (20), 148 (16), 130 (46) [ $\text{M}^+ - 5 \times \text{H}_3\text{CCOOH}$ ], 118 (21), 105 (10), 91 (8), 79 (7), 43 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ].

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ , 430.43)

berechnet:    C 55.81            H 7.02

gefunden:    C 55.21            H 6.59

### 3.2.7.3 *cis,cis,cis,cis*,-1,2,3,4,5-Pentakis(acetoxymethyl)cyclopentan (**48a**) durch DMAP-Katalyse

Eine Mischung aus 0.8 g (3.6 mmol) **43a**, 10 mL (8.5 g, 74 mmol) Triethylamin, 7.0 mL (7.55 g, 74 mmol) Acetanhydrid und 0.5 g (4.1 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit 30 mL 2 N HCl versetzt und mehrfach mit 30 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein gelbliches hochviskoses Öl, das stark mit Kondensationsprodukten des Acetanhydrids (ca. 20 % des Rohgemisches) verunreinigt ist. Obwohl die Rohausbeuten i. A. gut sind (ca. 90 %), ist die Abtrennung der Kondensationsprodukte des Anhydrids durch destillative und chromatographische Methoden nicht möglich, so daß diese Methode schließlich nicht zur Synthese von **43a** geeignet ist. Auch die Wiederholung dieses Versuches mit variablen Mengen DMAP (5-50 mol%) liefert nur stark verunreinigtes **48a**.

## 3.2.8 Versuche zur Synthese der Pentaxanthogenate **49a-c**

### 3.2.8.1 Methode von WHITMORE<sup>[67]</sup>

In einem 100 mL Dreihalskolben werden 1.0 g (4.5 mmol) **43a**, 1.0 g (25 mmol) fein gemörsertes NaOH, 40 mL Et<sub>2</sub>O und 5 mL CCl<sub>4</sub> vorgelegt und die Mischung bei Raumtemp. so lange gerührt, bis eine fein verteilte Suspension entstanden ist. Dann wird 1.5 mL (1.9 g, 25 mmol) CS<sub>2</sub> in 5 mL Et<sub>2</sub>O innerhalb von 30 min so zugegeben, daß die Temperatur im Kolben nicht über 30 °C steigt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird 1.6 mL (3.5 g, 25 mmol) Methyljodid in 5 mL Et<sub>2</sub>O tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 24 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 100 mL Eiswasser gegeben und mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mehrfach mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein rötlich-braunes übelriechendes Öl (Rohausbeute: 50 mg). Die gewünschte Produkt **49a** kann jedoch nicht gefunden werden.



Auch die Wiederholung dieses Versuches unter Einsatz des Gemischs aus **43b** und **43c** liefert keine Hinweise auf die Bildung der gewünschten Produkte.

### 3.2.8.2 Methode von WYNBERG<sup>[68]</sup>

0.6 g (25 mmol) NaH (durch Waschen mit Pentan vom Paraffin befreit) wird unter N<sub>2</sub> mit 20 mL DMSO versetzt und die Mischung 45 min auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird diese Lösung bei Raumtemp. langsam zu einer Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **43a** in 20 mL DMSO getropft. Die Reaktionslösung wird 1 h gerührt und dann mit einer Lösung von 1.8 mL (2.3 g, 30 mmol) CS<sub>2</sub> in 15 mL DMSO versetzt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Temp. 45 °C nicht überschreitet (Eisbad). Nach 1 h Rühren wird eine Lösung von 1.9 mL (4.25 g, 30 mmol) Methyljodid in 15 mL DMSO gelöst, zugetropft und nochmals 1 h gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung in 100 mL Eiswasser gegeben und mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mehrfach mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ebenfalls ein rötlich-braunes übelriechendes Öl (Rohausbeute: 200 mg). Das gewünschte Produkt **49a** kann jedoch nicht gefunden werden.

Auch die Wiederholung dieses Versuches unter Einsatz des Gemischs aus **43b** und **43c** liefert keine Hinweise auf die Bildung der gewünschten Produkte.

## 3.2.9 Versuche zur Synthese des [5]Radialens (**4**) durch Dehydrobromierung

### 3.2.9.1 Dehydrobromierung des Gemisches von **69b** und **69c** mit NaOEt

0.5 g (0.94 mmol) des Gemisches aus **69b** und **69c** wird unter N<sub>2</sub> in 15 mL EtOH gelöst und die Mischung bei 0 °C zu einer Lösung von 4.8 g (70 mmol) NaOEt in 20 mL EtOH getropft. Nach 2 d bei -30 °C (Tiefkühlschrank) werden sämtliche flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle (-196 °C) destilliert und nachfolgend mit 0.25 g (1.8 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**74**) in 5 mL EtOH versetzt. Danach wird die Reaktionslösung 7 d bei 4 °C gelagert, wobei mittels GC/MS-Analyse ein etwaiger Reaktionsfortschritt verfolgt werden kann. Es wurden jedoch weder durch GC/MS-Analyse noch durch <sup>1</sup>H NMR-

Spektroskopie (nach Entfernen des EtOH) Hinweise auf die Bildung eines DIELS-ALDER-Produktes erhalten.

Auch die Wiederholung dieser Reaktion unter Verwendung anderer Abfangreagenzien (TCNE, *N*-Phenyltriazolindion) brachte keine Hinweise auf die Bildung eines DIELS-ALDER-Produktes.

### 3.2.9.2 Dehydrobromierung des Gemisches von 69b und 69c mit KOH

Ein Schenkel eines U-Rohres mit aufgesetztem Tropftrichter (mit Septum verschlossen, ohne Druckausgleich!) wird zu einem Drittel mit wasserfreiem, fein gemörsertem KOH gefüllt. An den zweiten Schenkel werden 3 hintereinandergeschaltete Kühlfallen (-35 °C, -196 °C, -196 °C) angebracht und die gesamte Apparatur evakuiert (0.04 mbar). Die KOH-Schicht wird mittels Ölbad (oder Heizband) auf 150 °C erhitzt. Dann wird der Tropftrichter mit einer Lösung von 0.55 g (1.0 mmol) des Gemisches von **69b** und **69c** in 3 mL Diethylenglykol-dibutylether gefüllt (Zugabe durch das Septum) und langsam auf die erhitzte KOH-Schicht getropft. Nach Beendigung der Reaktion (Dauer ca. 1 h) wird die gesamte Apparatur mit N<sub>2</sub> belüftet und der Inhalt aller 3 Kühlfallen nach Zugabe von jeweils 1 mL gekühltem CDCl<sub>3</sub> (ca. -50 °C) mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analyse untersucht. Beide Methoden liefern jedoch keine Hinweise auf die Bildung von **4**. Einzig der Diethylenglykol-dibutylether wird in allen 3 (!) Kühlfallen wiedergefunden.

### 3.2.9.3 Dehydrobromierung des Gemisches von 69b und 69c mit KO<sup>t</sup>Bu (an Chromosorb W adsorbiert)

Es kommt die Apparatur von BILLUPS, Abb. 64 (S. 41) zur Anwendung.

100 g Chromosorb W (mesh 45-60/non acid-washed) wird 2 h im Vakuum bei 160 °C getrocknet. Dann wird eine Mischung aus 15.8 g KO<sup>t</sup>Bu und 31 g des getrockneten Chromosorb W unter Ar 1 h in THF zum Sieden erhitzt, das THF abdestilliert und schließlich im Hochvakuum über Nacht getrocknet (bis zur Gewichtskonstanz). Dann wird die Säule mit 5 cm Glaswolle gefüllt, darauf kommen 4 cm Chromosorb W, dann 6 cm KO<sup>t</sup>Bu-beladenes Chromosorb W und schließlich wieder 3 cm Chromosorb W. 0.39 g (0.73 mmol) des

Gemischs aus **69b** und **69c** wird in Kolben A vorgelegt und die gesamte Apparatur evakuiert (0.05 mbar). Die Temperaturen der Kühlfallen betragen -50 °C, -196 °C und -196 °C. Kolben A und die Säule werden mit einem Heizband umwickelt, um durch langsames Erhöhen der Temperatur die Bromide **69b** bzw. **69c** zu verdampfen. Ab 80 °C tritt eine leichte Verfärbung in der KOtBu-beladenen Chromosorb W-Schicht auf und ab ca. 100 °C setzt die Zersetzung der Edukte ein. Die Endtemperatur beträgt ca. 120 °C, die Reaktionszeit 2 h. Nach beendigter Reaktion wird die Kühlfalle mit angeschmolzenem NMR-Rohr durch 2 Hähne vom Rest der Apparatur getrennt, über den Kolben G 0.6 mL d<sub>8</sub>-THF zugegeben und die Temperatur der Kühlfalle auf -95 °C erhöht (Austausch des fl. N<sub>2</sub> durch fl. N<sub>2</sub>/Pentan). Sämtliche in dieser Kühlfalle befindlichen Produkte werden in das NMR-Rohr gespült, das danach abgeschmolzen wird. Das NMR-Rohr kann dann in fl. N<sub>2</sub> gelagert werden. Die NMR-Analyse ergibt jedoch ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von **4**.

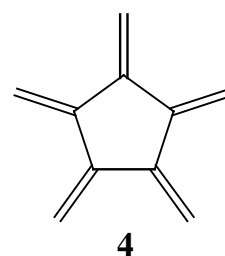
#### 3.2.9.4 Dehydrobromierung des Gemisches von **69b** und **69c** mit KOtBu in DMSO

Es kommt ebenfalls die Apparatur von BILLUPS, Abb. 64 (S. 42) mit einer Änderung zur Anwendung. Statt der Säule wird ein 100 mL Dreihalskolben mit aufsteigendem Kühler angeschlossen.

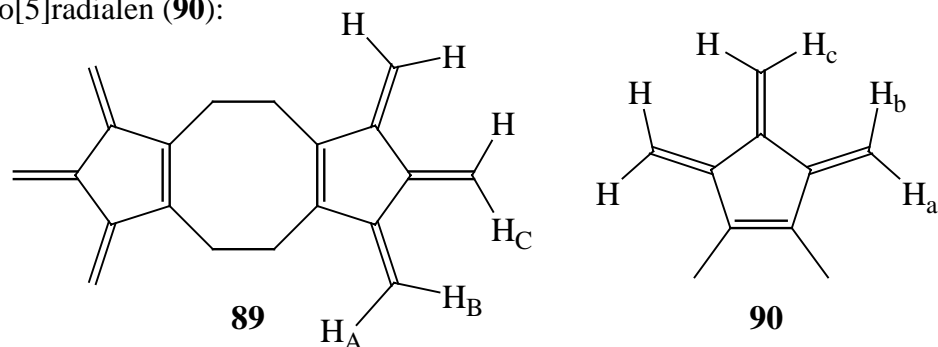
1.7 g (15 mmol) KOtBu wird, in 8 mL trockenem DMSO gelöst, im 100 mL Dreihalskolben vorgelegt. Die gesamte Apparatur wird evakuiert (0.4 mbar) und bei Raumtemp. 0.40 g (0.75 mmol) des Gemisches aus **69b** und **69c** in 4 mL DMSO auf einmal zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort violett. Entstehende flüchtige Produkte werden in der zweiten Kühlfalle (-196 °C) ausgefroren. Nach 40 min werden alle ausgefrorenen Produkte mit d<sub>8</sub>-THF in das angeschmolzene NMR-Rohr gespült (siehe Versuch 3.2.9.3) und <sup>1</sup>H NMR-Spektren im Temperaturbereich von -90 ° bis +20 °C aufgenommen. Es können im Olefinbereich 3 Produkte detektiert werden.

[5]Radialen (**4**):

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ = 5.35 (s, =CH<sub>2</sub>).



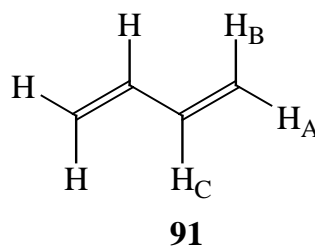
Dimer **89** oder Dihydro[5]radialen (**90**):



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 4.70$  ("s", 2H oder 4H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.88 ("s", 2H oder 4H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.36 ("s", 2H oder 4H,  $=\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 99.9$  (t,  $=\text{CH}_2$ ), 102.5 (t,  $=\text{CH}_2$ ), 149.8 (s,  $=\text{C}_{\text{Ring}}$ ).

1,3-Butadien (**91**):



$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 5.05$  (m, 2H, 1- $\text{H}_\text{A}$ ), 5.18 (m, 2H, 1- $\text{H}_\text{B}$ ), 6.32 (m, 2H, 2- $\text{H}_\text{C}$ ).

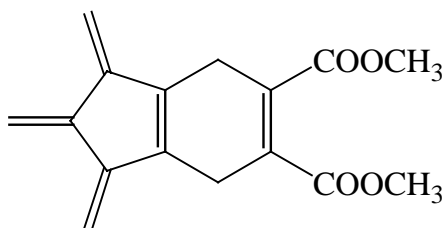
$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 117.8$  (t, C-1), 138.8 (d, C-2).

### 3.2.9.5 Dehydrobromierung des Gemisches von **69b** und **69c** mit $\text{KO}t\text{Bu}$ in THF

0.32 g (2.85 mmol)  $\text{KO}t\text{Bu}$  wird in eine Destillationsapparatur gegeben, unter Ar 5 mL trockenes THF zugegeben und die Mischung auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wird eine Lösung von 0.10 g (0.19 mmol) des Gemisches aus **69b** und **69c** in 2 mL THF langsam zugetropft und die Reaktionslösung innerhalb von 2 h auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum in den auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlten Destillatkolben destilliert (sich verflüssigendes Ar trägt zum Schutz der hochreaktiven Produkte bei). Nach Erwärmen des Destillats (THF und Produkte) wird 0.5 mL (0.41 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester

(**74**) zugegeben und die Lösung für 24 h bei 0 °C aufbewahrt. Schließlich wird Lösungsmittel und **74** im Hochvakuum entfernt, um vom Rohgemisch NMR- und GC/MS-Analysen durchzuführen. Die Produkte lassen sich nach Dünnschichtchromatographie an Kieselgel nicht zurückgewinnen.

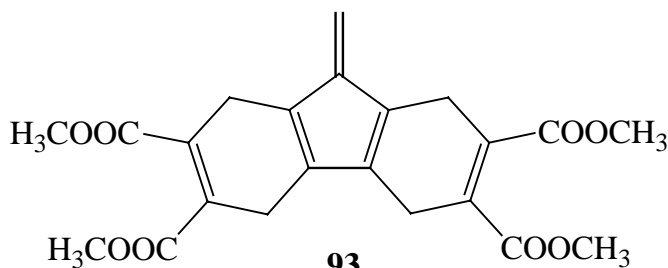
**<sup>1</sup>H NMR (250.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.60 (s), 3.66 (s), 3.73 (s), 3.78 (s), 3.84 (s), 3.87 (s), 3.88 (s), 3.90 (s).



**92**

M = 272 g/mol

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 272 (70) [ $M^+$ ], 241 (100) [ $M^+ - OCH_3$ ], 229 (21), 198 (11), 182 (16), 157 (25), 140 (9), 111 (17), 59 (21).



**93**

M = 414 g/mol

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 415 (0.1) [ $M^+ + H$ ], 383 (0.2) [ $M^+ - OCH_3$ ], 324 (9), 292 (14), 272 (5) [ $M^+ - \mathbf{74}$ ], 264 (25), 241 (8) [ $M^+ - \mathbf{74} - OCH_3$ ], 232 (52), 204 (35), 169 (100), 156 (31), 140 (37), 125 (17), 113 (28), 59 (34).

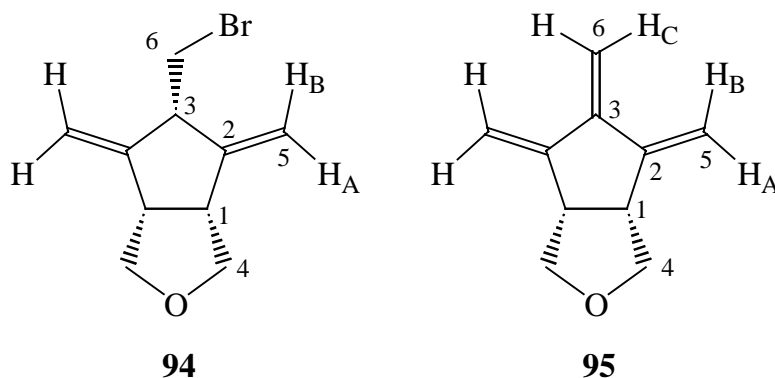
### 3.2.9.6 Dehydrobromierung des Gemisches von **69b** und **69c** mit KO $t$ Bu in d<sub>6</sub>-DMSO

52 mg (0.10 mmol) des Gemisches aus **69b** und **69c** wird in 0.4 mL d<sub>6</sub>-DMSO gelöst, die Lösung in ein NMR-Rohr gegeben und bei Raumtemp. mit 200 mg (18.0 mmol) KO $t$ Bu in 0.8 mL d<sub>6</sub>-DMSO versetzt. Nach Zugabe verfärbt sich die Lösung sofort schwarz-violett und

erwärmt sich stark. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums war jedoch aufgrund der starken Inhomogenität der Lösung nicht mehr möglich.

### 3.2.9.7 Dehydrobromierung von **70** mit KO $t$ Bu in $d_6$ -DMSO

48 mg (0.13 mmol) **70** wird in 0.4 mL  $d_6$ -DMSO gelöst, bei Raumtemp. mit 90.6 mg (8.0 mmol) KO $t$ Bu in 0.4 mL  $d_6$ -DMSO versetzt und die Reaktionsmischung in ein NMR-Rohr gegeben. Nach 30 min und nach 15 h wird jeweils ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen. Da die Reaktion nach 15 h noch nicht beendet ist, wird noch einmal 90.6 mg (8.0 mmol) KO $t$ Bu in 0.5 mL  $d_6$ -DMSO zugegeben und nach insgesamt 24 h ein weiteres  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum aufgenommen (ein  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren kann dann aufgrund der Inhomogenität der Lösung nicht mehr aufgenommen werden). Das Isolierung von **95** ist bisher nicht möglich gewesen.



Nach 30 min:

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 3.39 (d, 2H, 6-H, **94**), 3.86 (d, 2H, 4-H, **94**), 4.00 (d, 2H, 4-H, **94**), 4.97 (s, 2H, 5-H<sub>A</sub>, **94**), 5.39 (s, 2H, 5-H<sub>B</sub>, **94**); die drei Ringprotonen werden vom DMSO überlagert.

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 32.3 (t, C-6, **94**), 43.7 (d, C-3, **94**), 45.3 (d, C-1, **94**), 65.5 (t, C-4), 103.5 (t, C-5, **94**), 149.3 (s, C-2, **94**).

Nach 15 h (Verhältnis von **94** zu **95** = 60 : 40):

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 3.38 (d, 2H, 4-H, **95**), 3.38 (d, 2H, 6-H, **94**), 3.81 (d, 2H, 4-H, **95**), 3.85 (d, 2H, 4-H, **94**), 3.99 (d, 2H, 4-H, **94**), 4.72 (s, 2H, 6-H<sub>C</sub>, **95**), 4.94 (s, 2H, 5-H<sub>B</sub>, **95**), 4.97 (s, 2H, 5-H<sub>B</sub>, **94**), 5.36 (s, 2H, H<sub>A</sub>, **95**), 5.38 (s, 2H, 5-H<sub>A</sub>, **94**).

Nach 24 h und erneuter KO<sup>t</sup>Bu-Zugabe:

**<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):**  $\delta$  = 4.71 (s, 2H, 6-H<sub>c</sub>, **95**), 4.92 (s, 2H, 5-H<sub>B</sub>, **95**), 5.35 (s, 2H, 5-H<sub>A</sub>, **95**).

### 3.2.10 Versuche zur Synthese des [5]Radialens (4) durch Acetatpyrolyse

#### 3.2.10.1 Acetatpyrolyse von 48a-c

Es kommt ebenfalls die Apparatur von Abb. 64 (S. 41) mit zwei Änderungen zur Anwendung. Statt der Säule wird ein Pyrolyserohr aus Quarzglas mit einem 25 mL Rundkolben angeschlossen und statt drei kommen nur zwei Kühlfallen zum Einsatz (-35, -196 °C), an denen sich außerdem kein NMR-Rohr befindet, so daß NMR-Proben nur durch Standard-Schlenk-Technik zugänglich sind.

200 mg (0.46 mmol) **48a** (oder **48b** oder **48c**) wird in den 25 mL Kolben gegeben und langsam bei 0.1 mbar verdampft. Bei diesem Druck ist es nötig, den Kolben auf 180-200 °C zu erhitzen, um eine akzeptable Verdampfungsgeschwindigkeit zu erzielen. Werden die Acetate **48a-c** über 200 °C erhitzt, beginnen sie sich schnell zu zersetzen (Braunfärbung). Durch die sehr hohen Siedepunkte von **48a-c** schlägt sich bei diesem Aufbau allerdings etwa 80 % der Ausgangssubstanz vor dem Pyrolyserohr wieder nieder (es befindet sich eine ca. 5 cm lange kältere Zone zwischen Kolben und Pyrolyserohr), so daß die Ausbeuten i. A. niedrig sind. Die Pyrolyse wird bei Temperaturen von 550° bis 760 °C durchgeführt, die Reaktionsdauer beträgt nach Erreichen der Verdampfungstemperatur jeweils ca. 4 h. Nach Beendigung der Pyrolyse wird die gesamte Apparatur mit N<sub>2</sub> belüftet und das Pyrolysat in CDCl<sub>3</sub> gelöst. Die Lösung kann dann durch NMR-Spektroskopie oder mittels GC/MS-Analytik untersucht werden. Bei den nachfolgenden NMR-Daten wird nur der Olefinbereich betrachtet.

#### Pyrolyse bei 550 °C:

Es wird ein farbloses "Pyrolysat" erhalten. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt nur Signale für die Edukte **48a-c**.

**Pyrolyse bei 600-610 °C:**

Es wird ein gelb-oranges Pyrolysat erhalten, welches sich als polymerer Film in der Kühlfalle niederschlägt und in keinem Lösungsmittel löslich ist, so daß keine NMR- bzw. GC/MS-Analyse durchgeführt werden können. Als einziges lassen sich erneut kleine Mengen an Edukt identifizieren.

**Pyrolyse bei 650 °C:**

Es wird ein gelbliches Pyrolysat von charakteristischem Geruch erhalten, welches neben großen Mengen Edukt (ca. 80 %) auch kleine Mengen an Eliminierungsprodukten enthält, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.68 (d), 4.75 (d,  $J$  = 1 Hz), 4.92 (d,  $J$  = 1 Hz), 5.0 (d), 5.42-5.45 (m), 5.65 (d, Verunreinigung im Edukt), 5.71 (d, Verunreinigung im Edukt), 5.76 ("s").

**Pyrolyse bei 710 °C:**

Es wird ein stark gelbes Pyrolysat von charakteristischem Geruch erhalten. Edukt kann nur noch in Spuren beobachtet werden. Statt dessen werden große Mengen an Essigsäure gefunden. Durch GC/MS-Analyse werden Moleküle der Masse 116, 118 (Hauptprodukt) und 130 (Spuren) detektiert.

**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 5.13 (dd,  $J$  = 4.8 Hz,  $J$  = 0.5 Hz), 5.18 (dd,  $J$  = 4.8 Hz,  $J$  = 0.5 Hz), 5.62 (dd,  $J$  = 3.5 Hz,  $J$  = 0.5 Hz), 5.71 (dd,  $J$  = 3.5 Hz,  $J$  = 0.5 Hz).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 116 (100) [ $M^+$ ], 115 (92), 89 (11), 75 (2), 63 (4), 58 (8).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 118 (100) [ $M^+$ ], 117 (99) [ $M^+ - H$ ], 115 (40), 103 (13), 91 (26), 77 (6), 65 (8), 51 (6).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 130 (100) [ $M^+$ ], 129 (68) [ $M^+ - H$ ], 115 (78), 105 (5), 95 (2), 86 (7), 77 (2), 63 (2), 42 (12).



**Pyrolyse bei 720 °C:**

Es wird ein stark gelbes Pyrolysat von charakteristischem Geruch erhalten. Edukt kann nur noch in Spuren beobachtet werden. Auch hier kann als Hauptprodukt Essigsäure identifiziert werden. Erneut werden durch GC/MS-Analytik die Massen 116, 118 und 130 beobachtet, die  $^1\text{H}$  NMR-Analyse zeigt jedoch ein stark geändertes Spektrum.

**$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.03 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$  der Essigsäure), 5.20 (s,  $=\text{CH}_2$ , **4**).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 116 (100) [ $\text{M}^+$ ], 115 (86), 89 (11), 75 (2), 63 (8), 58 (6).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 118 (92) [ $\text{M}^+$ ], 117 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 115 (42), 105 (12), 103 (10), 91 (27), 77 (8), 65 (8), 51 (6).

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 130 (100) [ $\text{M}^+$ ], 115 (32), 91 (8), 77 (7), 63 (4), 47 (3).

**Pyrolyse bei 760 °C:**

Es wird ein stark gelbes Pyrolysat von charakteristischem Geruch erhalten. Edukt kann nicht mehr beobachtet werden. Auch hier wird Essigsäure als Hauptprodukt identifiziert.

**$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 2.03 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$  der Essigsäure), 5.20 (s, 10H,  $=\text{CH}_2$ ).

**3.2.10.2 Reaktion der Pyrolyseprodukte mit 74**

200 mg (0.47 mmol) **48a** (oder **48b** oder **48c**) wird analog Versuch 3.2.10.1 bei 710 °C pyrolysiert. Die Reaktionsdauer beträgt nach Erreichen der Verdampfungstemperatur ebenfalls 4 h. Nach Beendigung der Pyrolyse wird die gesamte Apparatur mit  $\text{N}_2$  belüftet und das Pyrolysat mit einer Lösung von 140 mg (1.0 mmol) **74** in  $\text{CDCl}_3$  versetzt. Die Reaktionslösung wird dann 7 d bei 4 °C aufbewahrt. Danach kann durch GC/MS-Analyse das gleiche Monoaddukt **92** wie in Versuch 3.2.9.5 identifiziert werden (siehe identische MS-Spektren), das Bisaddukt **93** kann dagegen nicht detektiert werden. Ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum konnte aufgrund zu kleiner Mengen nicht aufgenommen werden.

Die Isolierung von **92** ist bisher ebenfalls nicht gelungen, weil die entstandenen Mengen sehr gering sind und sich **92** an der Luft schnell zersetzt.

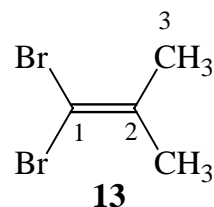
**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 272 (61) [ $M^+$ ], 241 (100) [ $M^+ - OCH_3$ ], 229 (17), 211 (7), 198 (8), 185 (7), 169 (12), 157 (52), 154 (6), 140 (17), 133 (5), 124 (7), 111 (30), 99 (9), 83 (4), 68 (12), 59 (68), 53 (10), 42 (20).

### 3.2.11 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach IYODA

#### 3.2.11.1 1,1-Dibrom-2-methylprop-1-en (**13**)

Eine Mischung von 15.8 g (60 mmol)  $PPh_3$  und 2.3 mL (1.81 g, 31 mmol) Aceton in 15 mL Benzol wird tropfenweise mit 10.0 g (30 mmol)  $CBr_4$  in 50 mL Benzol versetzt. Dann wird die Reaktionslösung 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei Atmosphärendruck destilliert, um das Benzol zu entfernen. Vakuumdestillation des Rückstands liefert ein farbloses Öl vom Siedepunkt 80 °C/100 mbar.

**Ausbeute:** 2.7 g (13.4 mmol), 45 %.



$^1H$  NMR (200.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.81 ("d", 6H, 3-H).

$^{13}C$  NMR (50.3 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24.5 (q, C-3), 84.4 (s, C-1), 135.0 (s, C-2).

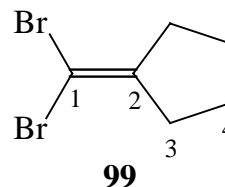
Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[82]</sup>

#### 3.2.11.2 1,1-Dibrommethylencyclopentan (**99**)

Zu einer Mischung von 7.9 g (30 mmol)  $PPh_3$  und 5.0 g (15 mmol)  $CBr_4$  in 50 mL Toluol wird unter starkem Rühren 1.0 mL (0.95 g, 11.3 mmol) Cyclopentanon (**98**) gegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch unter  $N_2$  15 h auf 65 °C erwärmt. Man läßt die braune Suspension

abkühlen und filtriert den Feststoff ab, welcher noch zweimal mit 20 mL heißem Hexan aufgeschlämmt und durch Dekantieren wieder von der Hexanlösung getrennt wird. Die vereinigten org. Phasen werden im Vakuum eingengt. Der weiße Rückstand wird viermal mit 20 mL heißem Hexan aufgeschlämmt, jeweils dekantiert und erneut eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan,  $R_F = 0.18$ ) liefert ein farbloses Öl.

**Ausbeute:** 1.75 g (7.3 mmol), 65 %.



$^1\text{H NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.80$  (m, 4H, 4-H), 2.32 (m, 4H, 3-H).

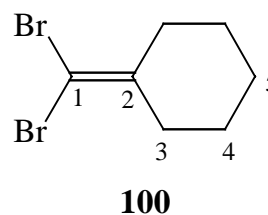
$^{13}\text{C NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.2$  (t, C-4), 36.6 (t, C-3), 78.3 (s, C-1), 151.1 (s, C-2).

Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[77]</sup>

### 3.2.11.3 1,1-Dibrommethylcyclohexan (100)

Zu einer Mischung von 3.5 g (13.3 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 2.2 g (6.6 mmol)  $\text{CBr}_4$  in 50 mL Toluol wird unter starkem Rühren 0.6 mL (0.55 g, 5.6 mmol) Cyclohexanon (**98**) gegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch unter  $\text{N}_2$  15 h auf 65 °C erwärmt. Man läßt die braune Suspension abkühlen und filtriert den Feststoff ab, welcher noch zweimal mit 20 mL heißem Hexan aufgeschlämmt und durch Dekantieren wieder von der Hexanlösung getrennt wird. Die vereinigten org. Phasen werden im Vakuum eingengt. Der weiße Rückstand wird viermal mit 20 mL heißem Hexan aufgeschlämmt, jeweils dekantiert und erneut eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan,  $R_F = 0.2$ ) liefert ein farbloses Öl.

**Ausbeute:** 1.0 g (4.2 mmol), 75 %.



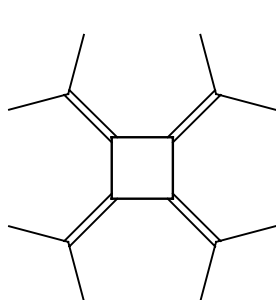
$^1\text{H NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.54$  (m, 6H, 4-H, 5-H), 2.38 (m, 4H, 3-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 25.7 (t, C-5), 26.8 (t, C-4), 34.7 (t, C-3), 81.8 (s, C-1), 145.0 (s, C-2).

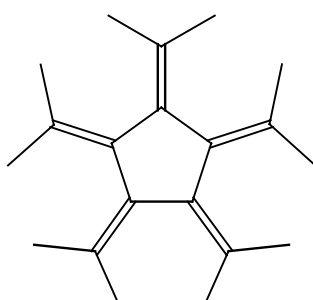
Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[78]</sup>

#### 3.2.11.4 Decamethyl[5]radialen (**15**)

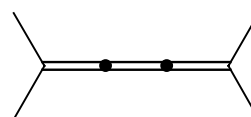
700 mg (3.3 mmol) **13** wird unter  $\text{N}_2$  in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung auf  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wird 2.1 mL (3.3 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) langsam bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 150 mg (1.65 mmol) CuCN wird weitere 2 h bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und schließlich langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die anschließende GC/MS-Analyse zeigt die erwarteten Produkte **14**, **15** und **16** in geringen Ausbeuten. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum können die Produkte jedoch nicht unterschieden werden.



**14**  
 $M^+ = 216$



**15**  
 $M^+ = 270$



**16**  
 $M^+ = 108$

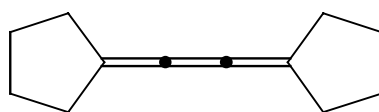
**MS (GC MS von **14**):**  $m/z$  (%) = 216 (100) [ $M^+$ ], 201 (27) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ], 186 (17) [ $M^+ - 2 \times \text{CH}_3$ ], 173 (28), 159 (62), 145 (34), 131 (32), 119 (19), 91 (38), 77 (30), 65 (11), 53 (13).

**MS (GC MS von **15**):**  $m/z$  (%) = 270 (52) [ $M^+$ ], 255 (100) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ], 240 (5) [ $M^+ - 2 \times \text{CH}_3$ ], 225 (9), 213 (7), 197 (13), 184 (8), 171 (29), 157 (11), 133 (6), 119 (7), 105 (6), 91 (8), 69 (6), 55 (9).

**MS (GC MS von **16**):**  $m/z$  (%) = 108 (100) [ $M^+$ ], 91 (71), 77 (65), 65 (22), 53 (14).

### 3.2.11.5 Versuchte Cyclopentamerisierung von 99

1.0 g (4.2 mmol) **99** wird unter N<sub>2</sub> in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung auf -100 °C abgekühlt. Dann wird 2.6 mL (4.2 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung (in Hexan) langsam bei -100 °C zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wird 190 mg (2.1 mmol) CuCN zugegeben, weitere 2 h bei -80 °C gerührt und schließlich langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die anschließende GC/MS-Analyse liefert keinen Hinweis auf das gewünschte Produkt **107**, sondern nur auf Butatrien **105**, welches aufgrund hoher Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff nicht isoliert werden konnte.

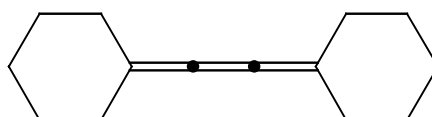


**105**  
M<sup>+</sup> = 160

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 160 (100) [M<sup>+</sup>], 145 (5), 131 (42), 117 (92), 104 (29), 91 (85), 77 (18), 65 (13), 51 (6), 39 (19).

### 3.2.11.6 Versuchte Cyclopentamerisierung von 100

500 mg (2 mmol) **100** wird unter N<sub>2</sub> in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung auf -100 °C abgekühlt. Dann wird 1.3 mL (2 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung (in Hexan) langsam bei -100 °C zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wird 90 mg (1 mmol) CuCN zugegeben, weitere 2 h bei -80 °C gerührt und schließlich langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die anschließende GC/MS-Analyse liefert keinen Hinweis auf das gewünschte Produkt **108**, sondern nur auf Butatrien **106**, welches ebenfalls nicht isoliert werden konnte (hohe Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff).



**106**  
M<sup>+</sup> = 188

**MS (GC MS):**  $m/z$  (%) = 188 (100) [M<sup>+</sup>], 173 (2), 159 (12), 145 (54), 131 (55), 117 (48), 105 (49), 91 (93), 79 (39), 67 (25), 55 (12), 39 (19).

### 3.2.12 Versuche zur Synthese von substituierten [5]Radialenen nach ODA

#### 3.2.12.1 Versuchte Synthese von Decaphenyl[5]radialen (110)

20 mL (22.0 g, 0.28 mol) trockenes DMSO werden mittels Spritze zu 0.88 g (36.7 mmol) NaH gegeben und die Mischung 45 min auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird langsam 6.2 g (36.7 mmol) Diphenylmethan in 10 mL THF zugegeben, 1 h gerührt, dann 0.6 mL (1.0 g, 3.67 mmol) Hexachlorcyclopentadien (**39**) in 10 mL THF zugetropft und 3 h unter N<sub>2</sub> bei 0 °C gerührt. Schließlich wird weitere 12 h unter Zutritt von Luftsauerstoff gerührt, dann die Reaktionslösung mit 50 mL H<sub>2</sub>O versetzt und mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Säulenchromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = 0.2) liefert 10 mg einer bisher nicht identifizierten Substanz, die immer noch leicht mit Diphenylmethan verunreinigt ist.

**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.47-7.51 ("t",  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 7.57-7.62 ("t",  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.80-7.82 ("d",  $J$  = 7 Hz, 2H).

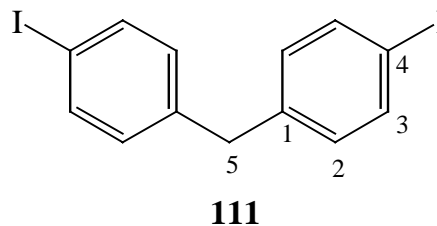
**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 128.2 (d, C<sub>Aryl</sub>), 130.0 (d, C<sub>Aryl</sub>), 132.4 (d, C<sub>Aryl</sub>), 137.5 (s, C<sub>Aryl</sub>); es werden jedoch keine Signale für die Radialen-Kohlenstoffatome gefunden.

#### 3.2.12.2 4,4'-Diioddiphenylmethan (111)

Eine Mischung von 8.5 g (43 mmol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan in 150 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird solange bei Raumtemp. gerührt, bis der gesamte Feststoff gelöst ist. Die dunkelbraune Lösung wird auf 0-5 °C gekühlt (Eisbad) und tropfenweise mit einer Lösung von 8.5 g (120 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 15 mL H<sub>2</sub>O versetzt, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen darf. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung weitere 30 min bei 5 °C gerührt und dann vorsichtig in eine Lösung von 50 g (300 mmol) KI in 1000 mL H<sub>2</sub>O, die auf 55 °C vorgeheizt ist, gegeben. Die resultierende Mischung wird 1 h bei 55 °C gerührt, danach auf Raumtemp. abgekühlt und mit 500 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Nach vorsichtiger Neutralisation der Reaktionsmischung mit 50 %iger wässr. NaOH-Lösung und Entfärbung mit ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-

Lösung wird die org. Phase abgetrennt. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase wird nacheinander mit 250 mL 10 %iger HCl, mit 250 mL dest. H<sub>2</sub>O, mit 250 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und schließlich wieder mit 250 mL dest. H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels wird das ölige Rohprodukt an Kieselgel (Hexan, R<sub>F</sub> = 0.28) chromatographiert. Man erhält einen weißen Feststoff vom Schmelzpunkt 86 °C.

**Ausbeute:** 9.4 g (22.3 mmol), 52 %.



**<sup>1</sup>H NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 3.85 (s, 2H, 5-H), 6.90 (d, *J*<sub>2-H/3-H</sub> = 8.3 Hz, 4H, 2-H), 7.60 (d, *J*<sub>3-H/2-H</sub> = 8.3 Hz, 4H, 3-H).

**<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 40.8 (t, C-5), 91.5 (s, C-4), 130.8 (d, C-2), 137.5 (d, C-3), 139.9 (s, C-1).

Die Verbindung ist literaturbekannt.<sup>[81]</sup>

### 3.2.12.3 Versuchte Synthese von Deca(4-iodphenyl)[5]radialen (112)

20 mL (22.0 g, 0.28 mol) trockenes DMSO werden mittels Spritze zu 0.30 g (12.5 mmol) NaH gegeben und die Lösung 45 min auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird langsam 5.0 g (11.9 mmol) **111** in 10 mL THF zugegeben, 1 h gerührt, dann 0.2 mL (0.33 g, 1.2 mmol) Hexachlorcyclopentadien (**39**) in 10 mL THF zugetropft und 3 h unter N<sub>2</sub> bei 0 °C gerührt. Schließlich wird weitere 12 h unter Zutritt von Luftsauerstoff gerührt, dann die Reaktionslösung mit 50 mL H<sub>2</sub>O versetzt und zweimal mit jeweils CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Hexan extrahiert. Dann werden die vereinigten org. Phasen mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein komplexes Produktgemisch von mind. 7 Substanzen. Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan, R<sub>F</sub> = 0.1) liefert 8 mg einer bisher nicht identifizierten Substanz, die schwache Fluoreszenz zeigt.

**$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 6.73 (d,  $J$  = 8.3 Hz), 6.86 (d,  $J$  = 8.3 Hz), 6.99 (m), 7.11 (m), 7.43 (t,  $J$  = 8.2 Hz), 7.60 (d,  $J$  = 8.3 Hz).

**$^{13}\text{C}$  NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 92.1 (s, =C-I), 128.0 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 129.7 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 131.1 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 131.2 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 133.1 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 136.8 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 136.9 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 137.8 (d,  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 143.1 (s).

#### 3.2.12.4 Versuchte Synthese von **110** durch Deiodierung von Versuch 3.2.12.3

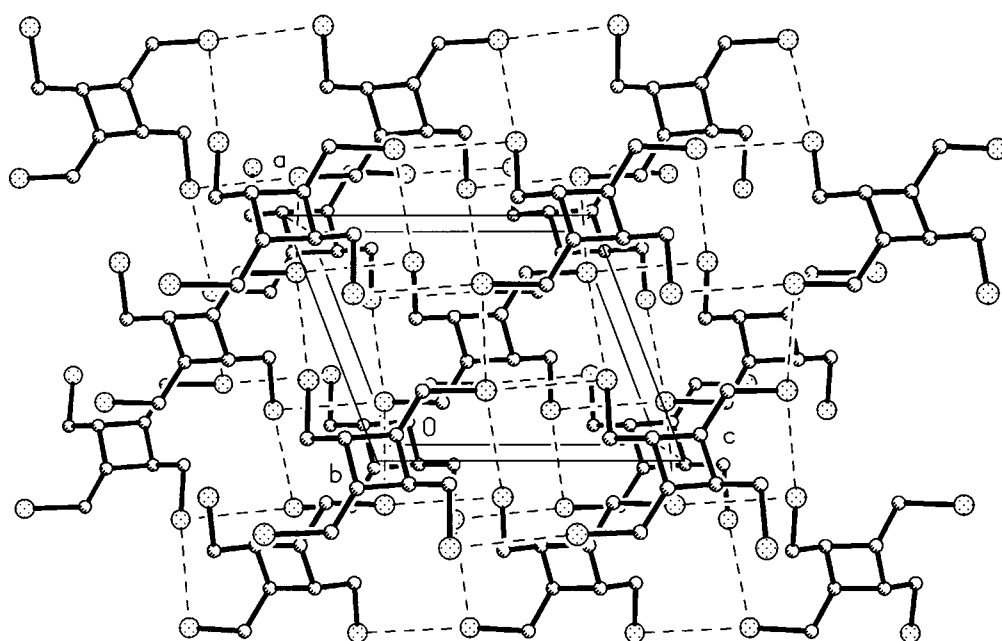
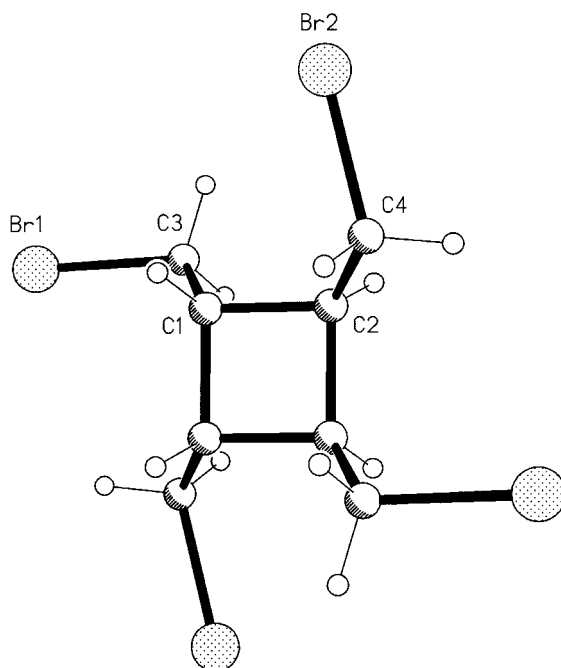
100 mg des Gemischs aus Versuch 3.2.12.3 wird in 10 mL THF gelöst und bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  mit 2 mL 1.5 M *tert*-Butyllithium-Lösung (in Pentan) versetzt. Nach 1 h Rühren wird 2 mL Isopropanol zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält ein komplexes Substanzgemisch, in dem **110** nicht detektiert werden konnte.



## 4 Anhang

### 4.1 Röntgenstrukturdaten

#### 4.1.1 *cis,trans,cis*-Tetrakis(bromomethyl)cyclobutan (57)



Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n		
Zelldimensionen	a = 741.0(4) pm	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 974.2(4) pm	$\beta = 110.70(3)^\circ$	
	c = 864.0(3) pm	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen, Z	0.5835(4) nm <sup>3</sup> , 2		

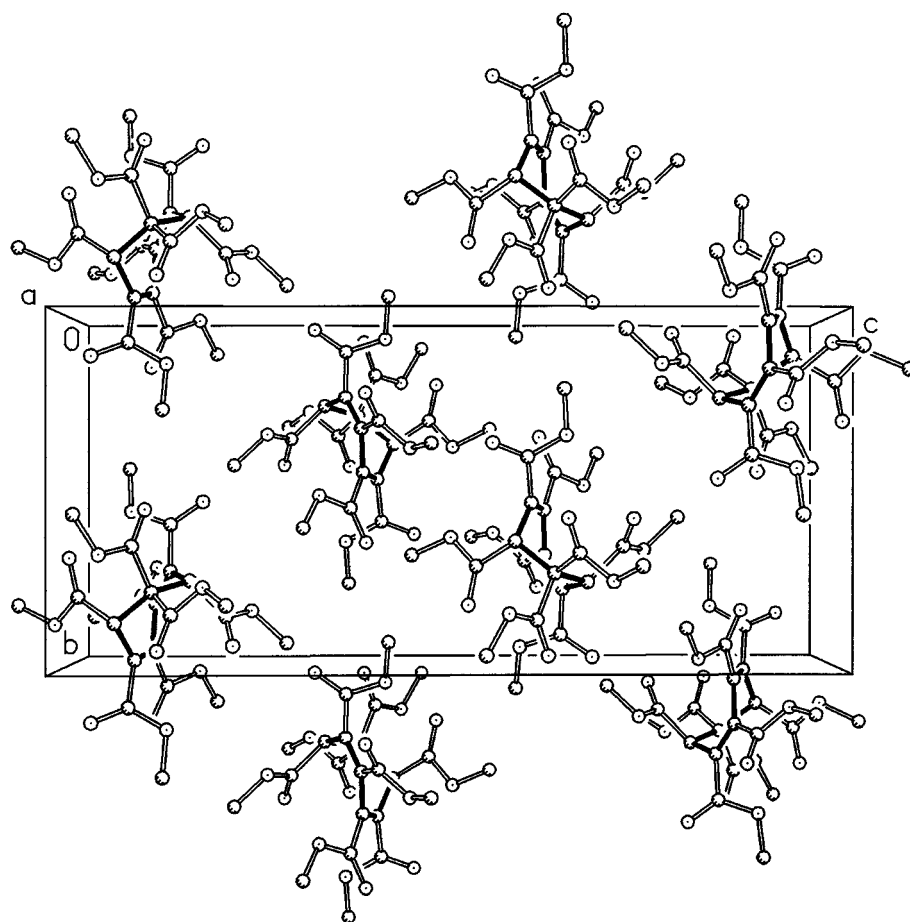
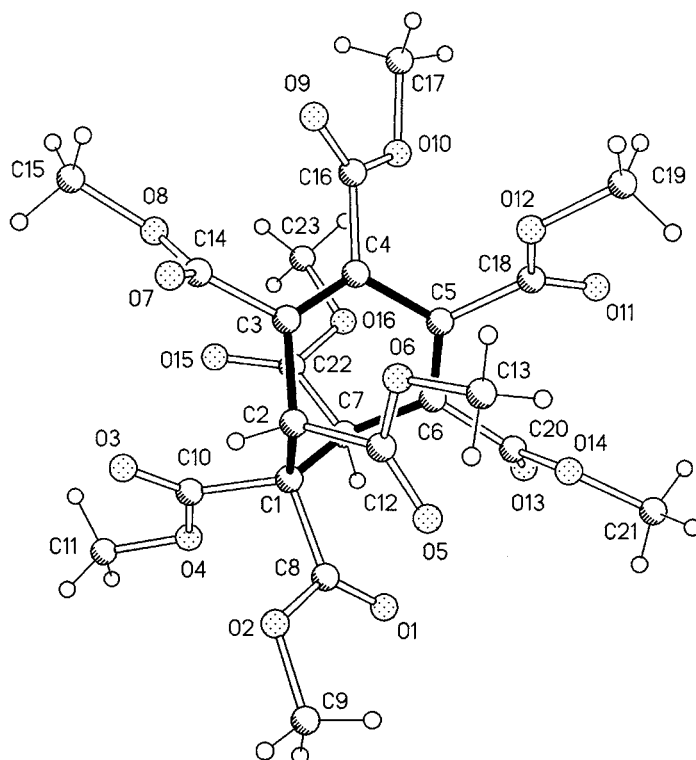
**Bindungslängen in pm:**

Br(1) –C(3)	196.4(4)	Br(2) –C(4)	196.7(5)
C(1) –C(3)	149.6(5)	C(1) –C(2)	155.0(5)
C(1) –C(2)#1	157.2(5)		

**Bindungswinkel in [°]:**

C(3) –C(1) –C(2)	113.8(3)	C(3) –C(1) –C(2)#1	120.0(3)
C(2) –C(1) –C(2)#1	90.2(3)	C(4) –C(2) –C(1)	115.4(3)
C(4) –C(2) –C(1)#1	116.3(3)	C(1) –C(2) –C(1)#1	89.8(3)
C(1) –C(3) –Br(1)	111.1(3)	C(2) –C(4) –Br(2)	109.8(3)

Symmetrieoperator #1: -x+1, -y+1, -z+1

**4.1.2 1,1,2,3,4,5,6,7-Octakis(methoxycarbonyl)-3,5-cycloheptan (76a)**

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	a = 992.8(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1081.6(2) pm	$\beta = 91.73(3)^\circ$
	c = 2369.4(5) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	2.5433(9) nm <sup>3</sup> , 4	

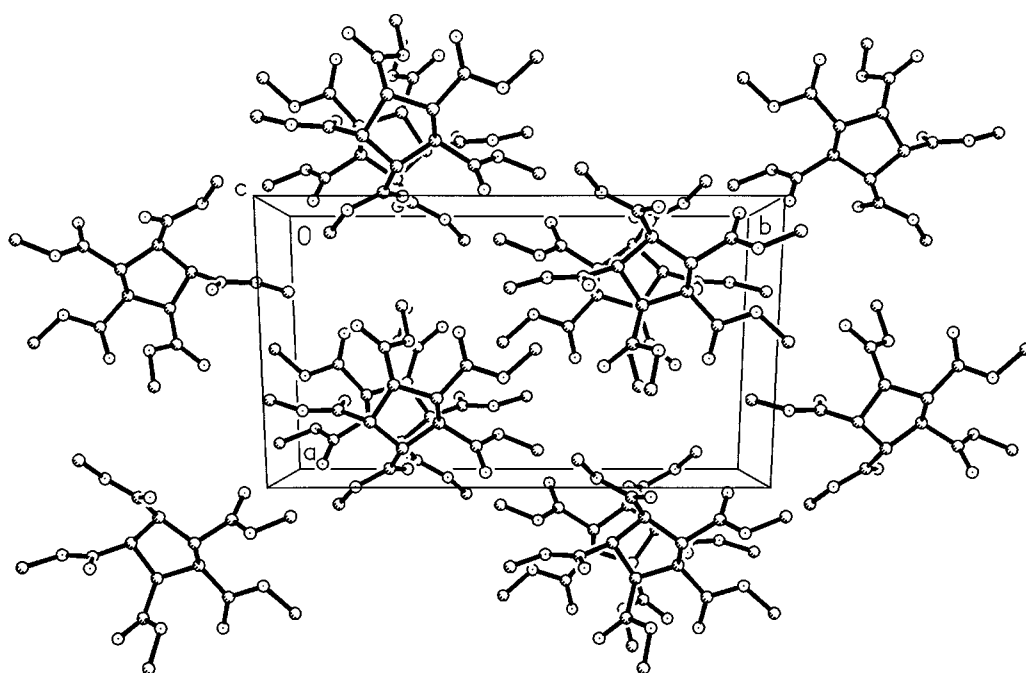
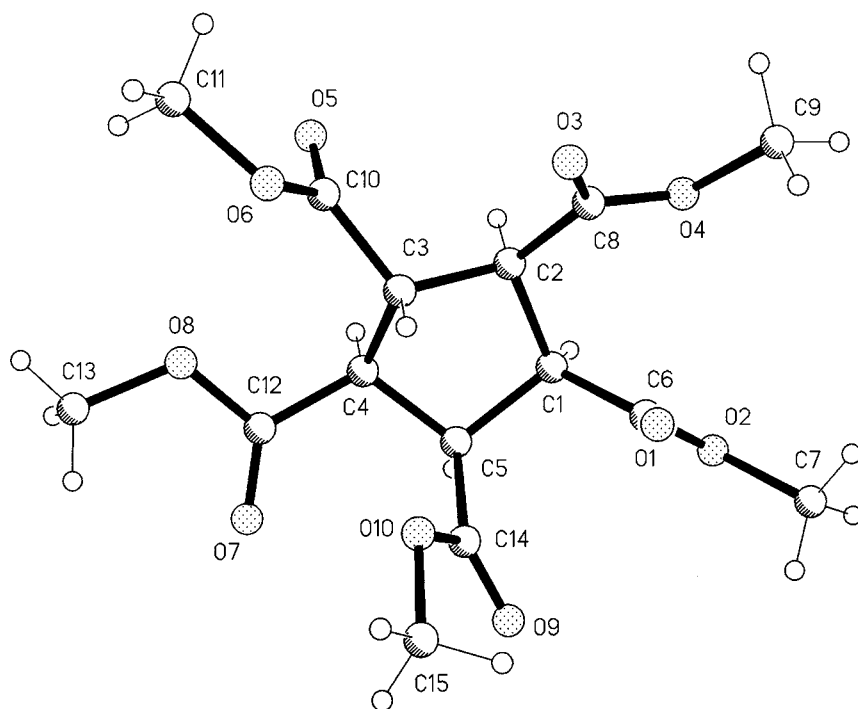
### Bindungslängen in pm:

O(1) –C(8)	120.0(4)	O(2) –C (8)	133.0(4)
O(2) –C(9)	144.6(4)	O(3) –C(10)	120.1(4)
O(4) –C(10)	132.8(4)	O(4) –C(11)	145.2(4)
O(5) –C(12)	119.1(4)	O(6) –C(12)	132.8(4)
O(6) –C(13)	144.2(4)	O(7) –C(14)	119.8(3)
O(8) –C(14)	132.2(3)	O(8) –C(15)	144.8(4)
O(9) –C(16)	119.3(4)	O(10) –C(16)	132.9(4)
O(10) –C(17)	145.5(4)	O(11) –C(18)	120.8(3)
O(12) –C(18)	132.4(3)	O(12) –C(19)	145.6(4)
O(13) –C(20)	119.7(4)	O(14) –C(20)	132.7(4)
O(14) –C(21)	144.4(4)	O(15) –C(22)	119.6(4)
O(16) –C(22)	134.3(4)	O(16) –C(23)	144.9(4)
C(1) –C(10)	154.1(4)	C(1) –C(8)	154.5(4)
C(1) –C(2)	155.6(4)	C(1)–C(7)	156.7(4)
C(2) –C(3)	152.0(4)	C(2) –C(12)	152.5(4)
C(3) –C(4)	134.1(4)	C(3) –C(14)	149.6(4)
C(4) –C(5)	149.4(4)	C(4) –C(16)	149.7(4)
C(5) –C(6)	133.9(4)	C(5) –C(18)	149.7(4)
C(6) –C(7)	151.1(4)	C(6) –C(20)	150.0(4)
C(7) –C(22)	152.3		

**Bindungswinkel in [°]:**

C(8)–O(2)–C(9)	115.9(3)	C(10)–O(4)–C(11)	115.6(3)
C(12)–O(6)–C(13)	116.6(3)	C(14)–O(8)–C(15)	115.1(3)
C(16)–O(10)–C(17)	116.7(2)	C(18)–O(12)–C(19)	115.6(2)
C(20)–O(14)–C(21)	115.4(3)	C(22)–O(16)–C(23)	115.8(3)
C(10)–C(1)–C(8)	104.0(2)	C(10)–C(1)–C(2)	109.3(2)
C(8)–C(1)–C(2)	111.7(2)	C(10)–C(1)–C(7)	111.6(2)
C(8)–C(1)–C(7)	107.7(2)	C(2)–C(1)–C(7)	112.2(2)
C(3)–C(2)–C(12)	111.4(2)	C(3)–C(2)–C(1)	112.4(2)
C(12)–C(2)–C(1)	113.3(2)	C(4)–C(3)–C(14)	122.8(3)
C(4)–C(3)–C(2)	121.8(3)	C(14)–C(3)–C(2)	115.1(2)
C(3)–C(4)–C(5)	120.6(3)	C(3)–C(4)–C(16)	121.9(3)
C(5)–C(4)–C(16)	117.3(2)	C(6)–C(5)–C(4)	120.4(3)
C(6)–C(5)–C(18)	121.9(3)	C(4)–C(5)–C(18)	117.7(2)
C(5)–C(6)–C(20)	121.6(3)	C(5)–C(6)–C(7)	121.6(3)
C(20)–C(6)–C(7)	116.8(3)	C(6)–C(7)–C(22)	112.1(2)
C(6)–C(7)–C(1)	111.2(2)	C(22)–C(7)–C(1)	112.4(2)
O(1)–C(8)–O(2)	126.5(3)	O(1)–C(8)–C(1)	124.2(3)
O(2)–C(8)–C(1)	109.2(2)	O(3)–C(10)–O(4)	125.6(3)
O(3)–C(10)–C(1)	124.8(3)	O(4)–C(10)–C(1)	109.4(3)
O(5)–C(12)–O(6)	124.1(3)	O(5)–C(12)–C(2)	125.7(3)
O(6)–C(12)–C(2)	110.1(2)	O(7)–C(14)–O(8)	125.5(3)
O(7)–C(14)–C(3)	121.9(3)	O(8)–C(14)–C(3)	112.6(2)
O(9)–C(16)–O(10)	124.9(3)	O(9)–C(16)–C(4)	124.8(3)
O(10)–C(16)–C(4)	110.3(2)	O(11)–C(18)–O(12)	125.0(3)
O(11)–C(18)–C(5)	124.4(3)	O(12)–C(18)–C(5)	110.6(2)
O(13)–C(20)–O(14)	124.9(3)	O(13)–C(20)–C(6)	123.1(3)
O(14)–C(20)–C(6)	111.9(3)	O(15)–C(22)–O(16)	123.0(3)
O(15)–C(22)–C(7)	126.2(3)	O(16)–C(22)–C(7)	110.8(3)

### 4.1.3 *trans,cis,cis,cis*-1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentan (87b)



Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c		
Zelldimensionen	a = 1006.52(8) pm	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 1644.66(12) pm	$\beta = 112.527(3)^\circ$	
	c = 1102.00(8) pm	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen, Z	1.6850(2) nm <sup>3</sup> , 4		

**Bindungslängen in pm:**

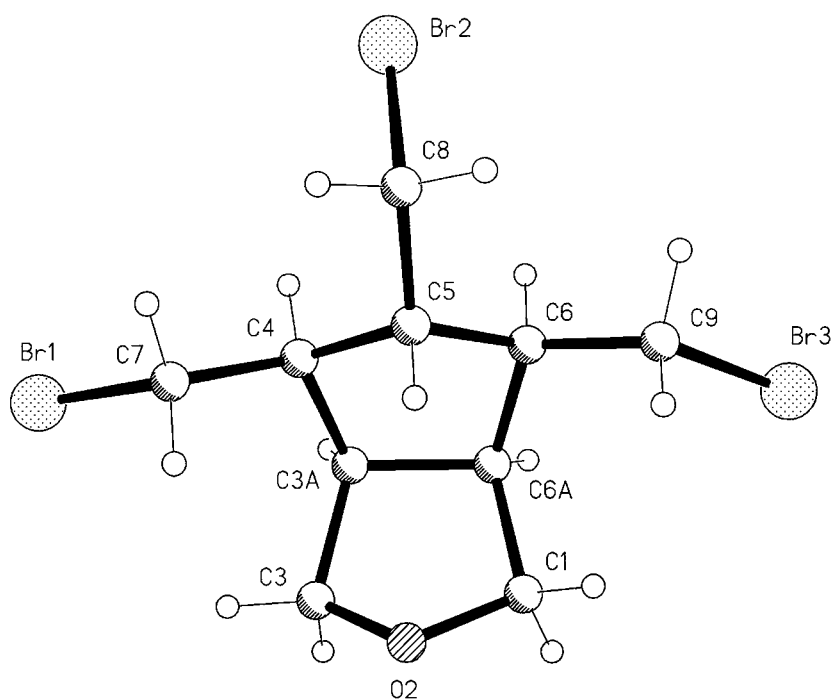
O(1)–C(6)	120.91(17)	O(2)–C(6)	132.38(17)
O(2)–C(7)	145.82(18)	O(3)–C(8)	120.29(17)
O(4)–C(8)	133.94(18)	O(4)–C(9)	145.19(17)
O(5)–C(10)	120.60(18)	O(6)–C(10)	133.45(18)
O(6)–C(11)	145.27(18)	O(7)–C(12)	120.27(16)
O(8)–C(12)	133.36(17)	O(8)–C(13)	144.93(18)
O(9)–C(14)	120.62(16)	O(10)–C(14)	133.67(17)
O(10)–C(15)	144.65(18)	C(1)–C(6)	151.2(2)
C(1)–C(2)	156.00(19)	C(1)–C(5)	156.95(19)
C(2)–C(8)	151.1(2)	C(2)–C(3)	153.2(2)
C(3)–C(10)	150.7(2)	C(3)–C(4)	154.71(19)
C(4)–C(12)	150.4(2)	C(4)–C(5)	152.7(2)
C(5)–C(14)	152.3(2)		

**Bindungswinkel in [°]:**

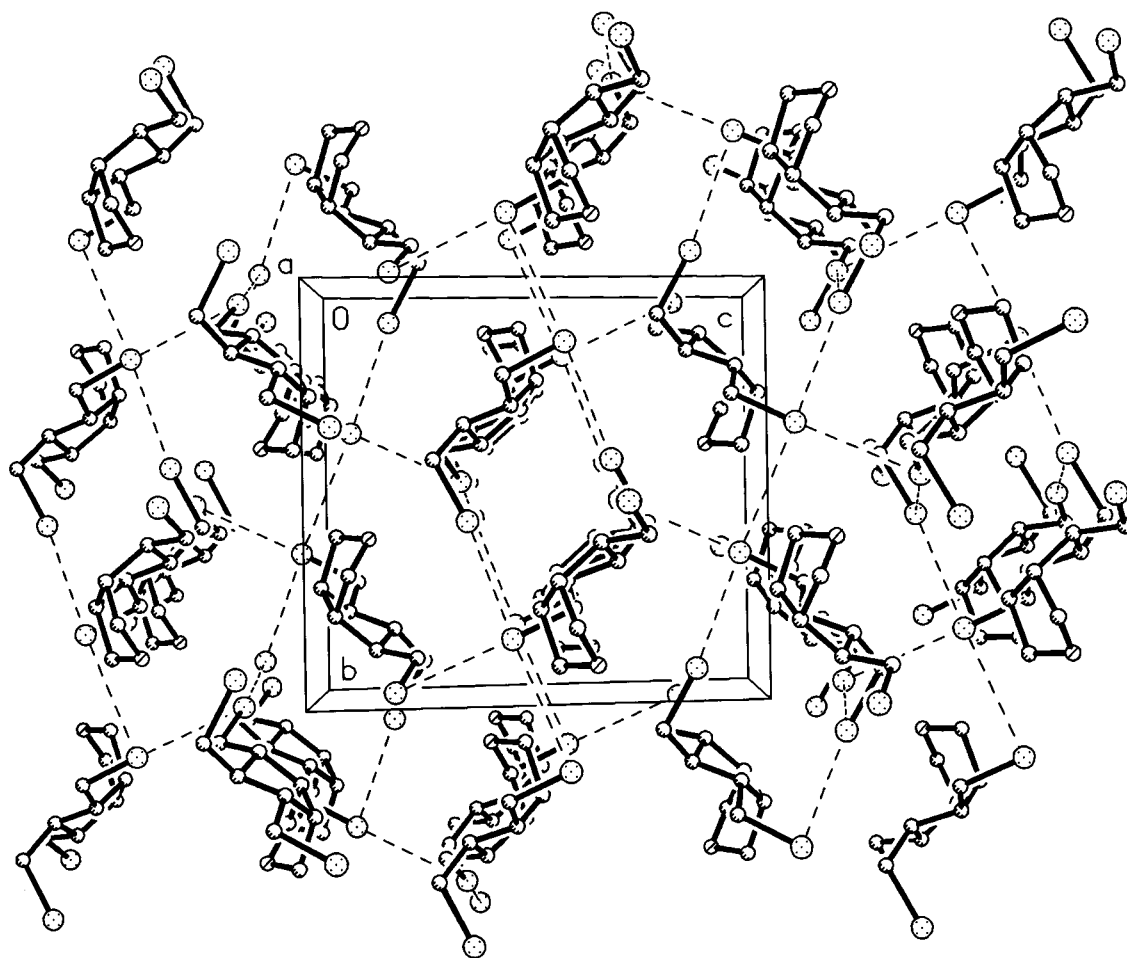
C(6)–O(2)–C(7)	116.84(13)	C(8)–O(4)–C(9)	116.31(12)
C(10)–O(6)–C(11)	115.75(12)	C(12)–O(8)–C(13)	116.23(11)
C(14)–O(10)–C(15)	115.03(11)	C(6)–C(1)–C(2)	113.31(11)
C(6)–C(1)–C(5)	112.33(11)	C(2)–C(1)–C(5)	104.69(11)
C(8)–C(2)–C(3)	114.57(12)	C(8)–C(2)–C(1)	114.97(12)
C(3)–C(2)–C(1)	106.68(11)	C(10)–C(3)–C(2)	113.70(12)
C(10)–C(3)–C(4)	111.67(12)	C(2)–C(3)–C(4)	99.58(11)

C(12) – C(4) – C(5)	114.20(11)	C(12) – C(4) – C(3)	119.36(12)
C(5) – C(4) – C(3)	104.47(11)	C(14) – C(5) – C(4)	115.17(12)
C(14) – C(5) – C(1)	113.01(11)	C(4) – C(5) – C(1)	103.62(11)
O(1) – C(6) – O(2)	124.78(14)	O(1) – C(6) – C(1)	124.04(13)
O(2) – C(6) – C(1)	111.16(12)	O(3) – C(8) – O(4)	124.59(13)
O(3) – C(8) – C(2)	125.47(14)	O(4) – C(8) – C(2)	109.91(12)
O(5) – C(10) – O(6)	123.80(14)	O(5) – C(10) – C(3)	123.94(14)
O(6) – C(10) – C(3)	112.23(12)	O(7) – C(12) – O(8)	123.95(13)
O(7) – C(12) – C(4)	124.93(13)	O(8) – C(12) – C(4)	111.05(11)
O(9) – C(14) – O(10)	123.39(13)	O(9) – C(14) – C(5)	122.64(13)
O(10) – C(14) – C(5)	113.96(12)		

#### 4.1.4 4,5,6-Tris(bromomethyl)hexahydro-cyclopenta[*c*]furan (70)







Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$		
Zelldimensionen	$a = 868.99(10) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 1147.10(12) \text{ pm}$	$\beta = 100.057(4)^\circ$	
	$c = 1264.01(15) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen, Z	$1.2406(2) \text{ nm}^3, 4$		

#### Bindungslängen in pm:

Br(1) –C(7)	196.9(3)	Br(2) –C(8)	196.3(3)
Br(3) –C(9)	196.4(3)	O(2) –C(1)	143.2(3)
O(2) –C(3)	143.2(3)	C(1) –C(6A)	154.3(4)
C(3) –C(3A)	152.8(4)	C(3A) –C(4)	155.3(3)
C(3A) –C(6A)	156.2(3)	C(4) –C(7)	151.1(4)
C(4) –C(5)	154.5(4)	C(5) –C(8)	152.5(4)

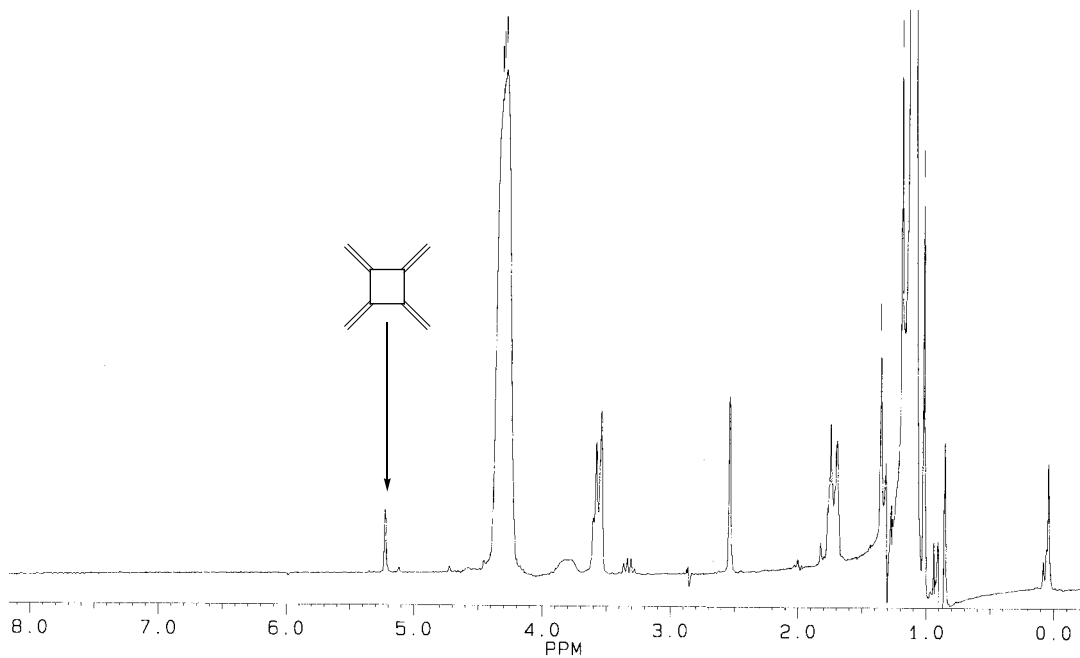
C(5) –C(6)	153.9(4)	C(6) –C(9)	151.5(4)
C(6) –C(6A)	154.6(3)		

**Bindungswinkel in [°]:**

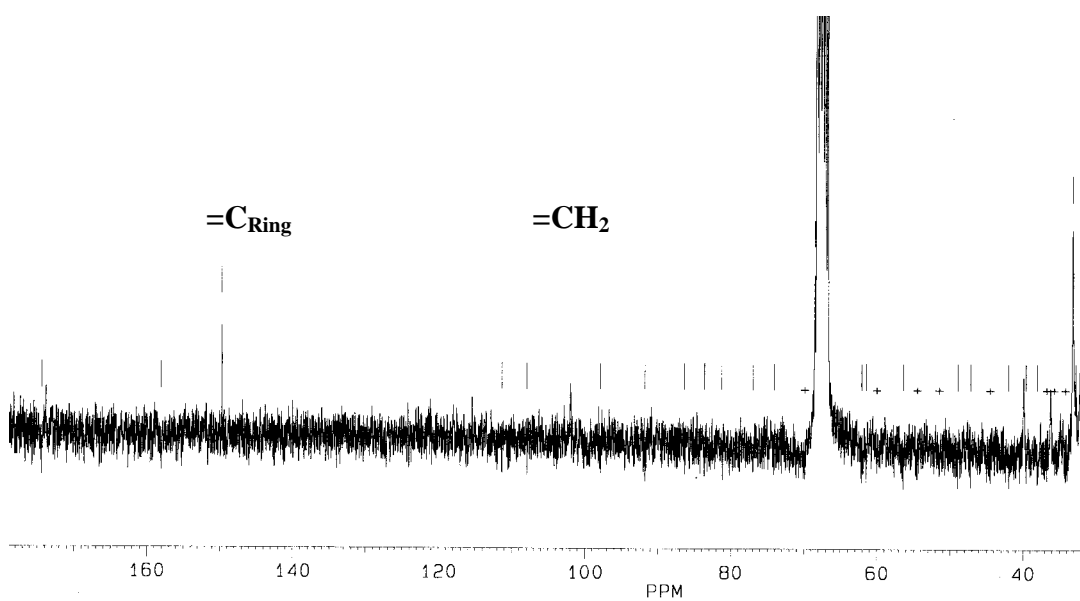
C(1) –O(2) –C(3)	103.8(2)	O(2) –C(1) –C(6A)	106.6(2)
O(2) –C(3) –C(3A)	105.0(2)	C(3) –C(3A) –C(4)	116.3(2)
C(3) –C(3A) –C(6A)	102.4(2)	C(4) –C(3A) –C(6A)	105.73(19)
C(7) –C(4) –C(5)	111.2(2)	C(7) –C(4) –C(3A)	117.2(2)
C(5) –C(4) –C(3A)	104.9(2)	C(8) –C(5) –C(6)	116.3(2)
C(8) –C(5) –C(4)	115.5(2)	C(6) –C(5) –C(4)	102.6(2)
C(9) –C(6) –C(5)	113.1(2)	C(9) –C(6) –C(6A)	116.9(2)
C(5) –C(6) –C(6A)	103.3(2)	C(1) –C(6A) –C(6)	115.0(2)
C(1) –C(6A) –C(3A)	103.1(2)	C(6) –C(6A) –C(3A)	105.6(2)
C(4) –C(7) –Br(1)	111.38(18)	C(5) –C(8) –Br(2)	113.64(18)
C(6) –C(9) –Br(3)	111.78(18)		

## 4.2 NMR-Daten

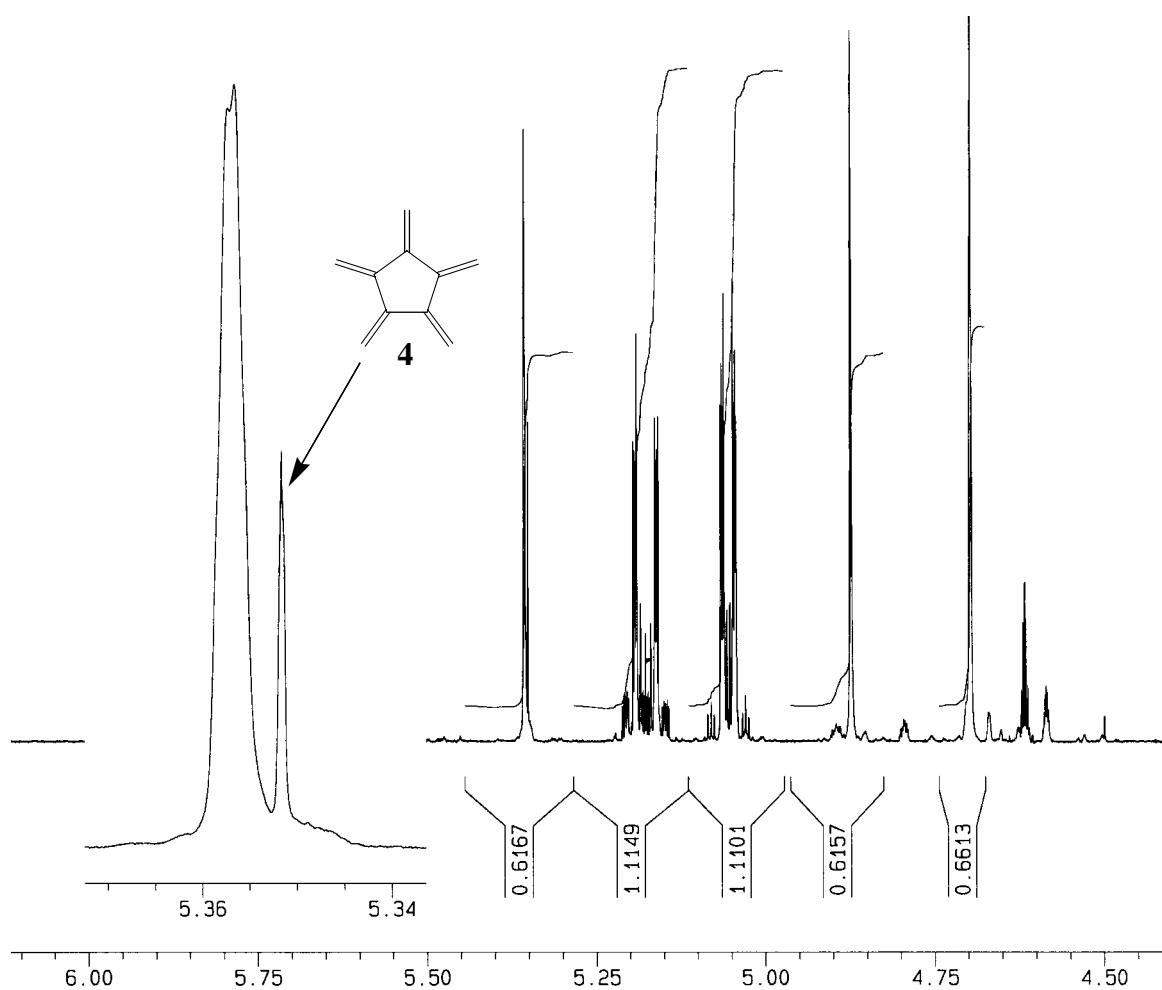
### 4.2.1 $^1\text{H}$ NMR-Spektrum von [4]Radialen (3) (400.1 MHz, $\text{d}_8$ -THF)



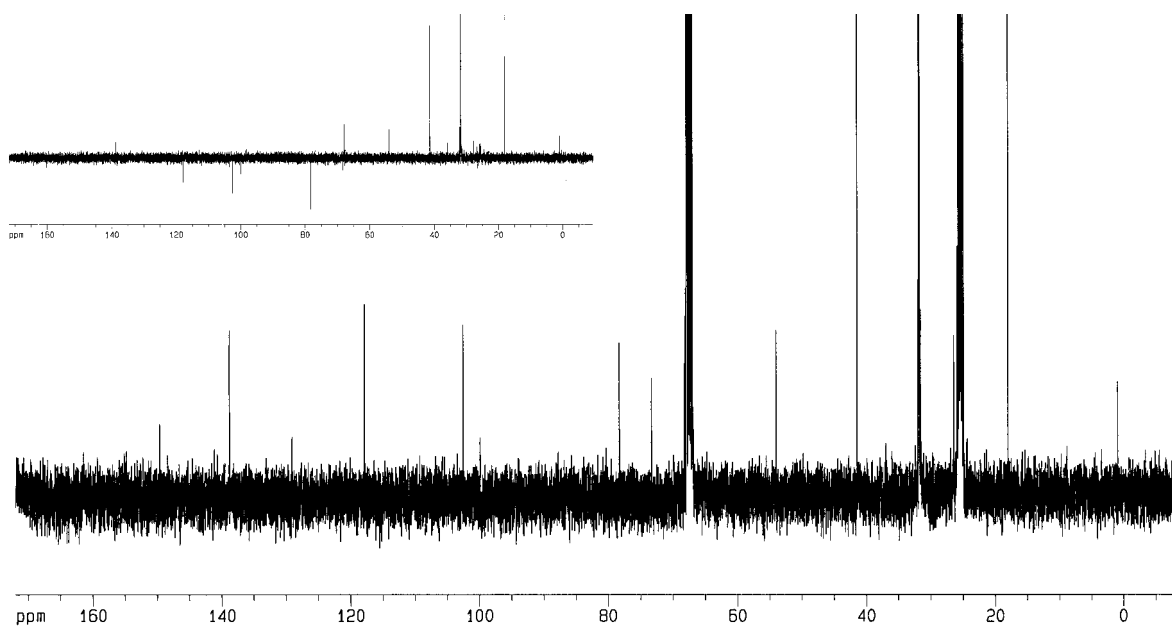
### 4.2.2 $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von [4]Radialen (3) (100.6 MHz, $\text{d}_8$ -THF)



#### 4.2.3 $^1\text{H}$ NMR-Spektrum aus Versuch 3.2.9.4 (400.1 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$ )

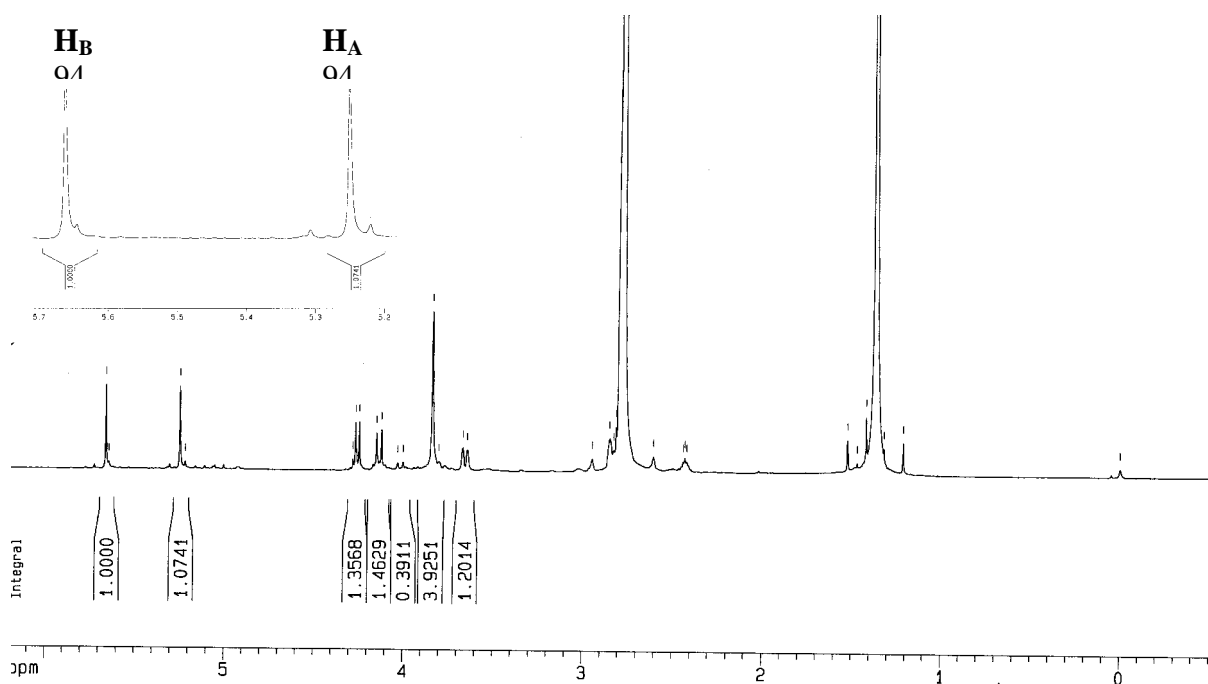


#### 4.2.4 $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum aus Versuch 3.2.9.4 (400.1 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$ )

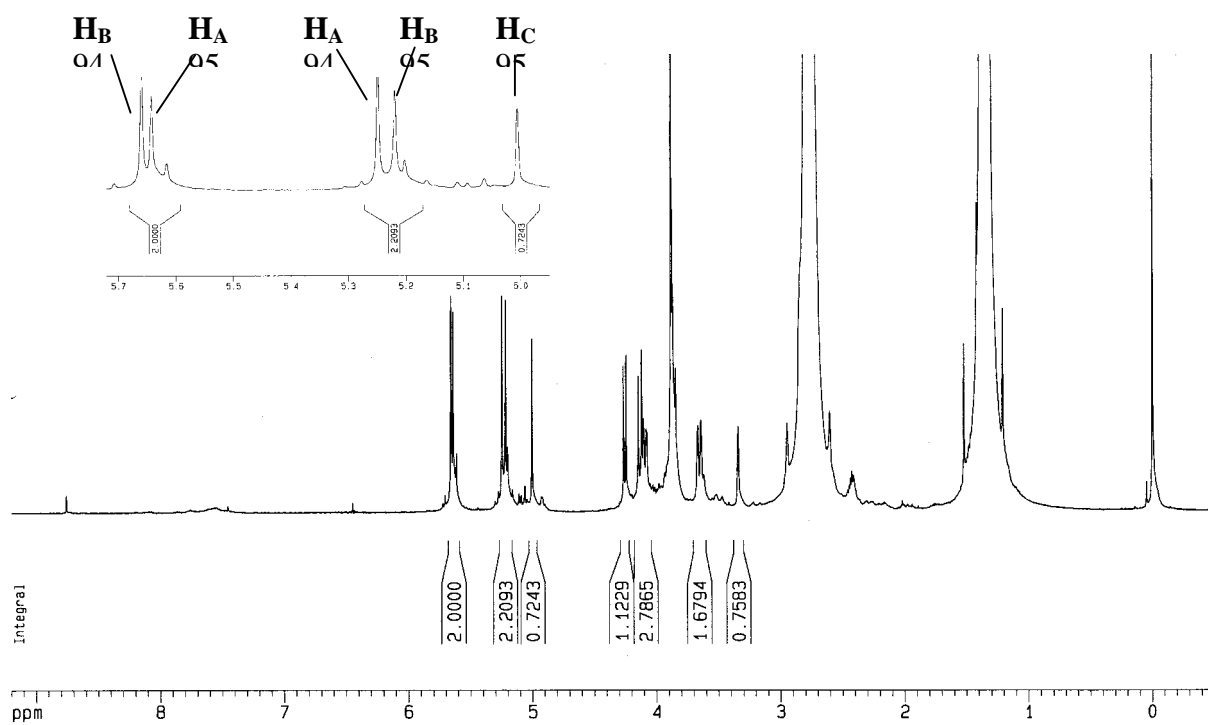


#### 4.2.5 $^1\text{H}$ NMR-Spektren aus Versuch 3.2.9.7 (400.1 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$ )

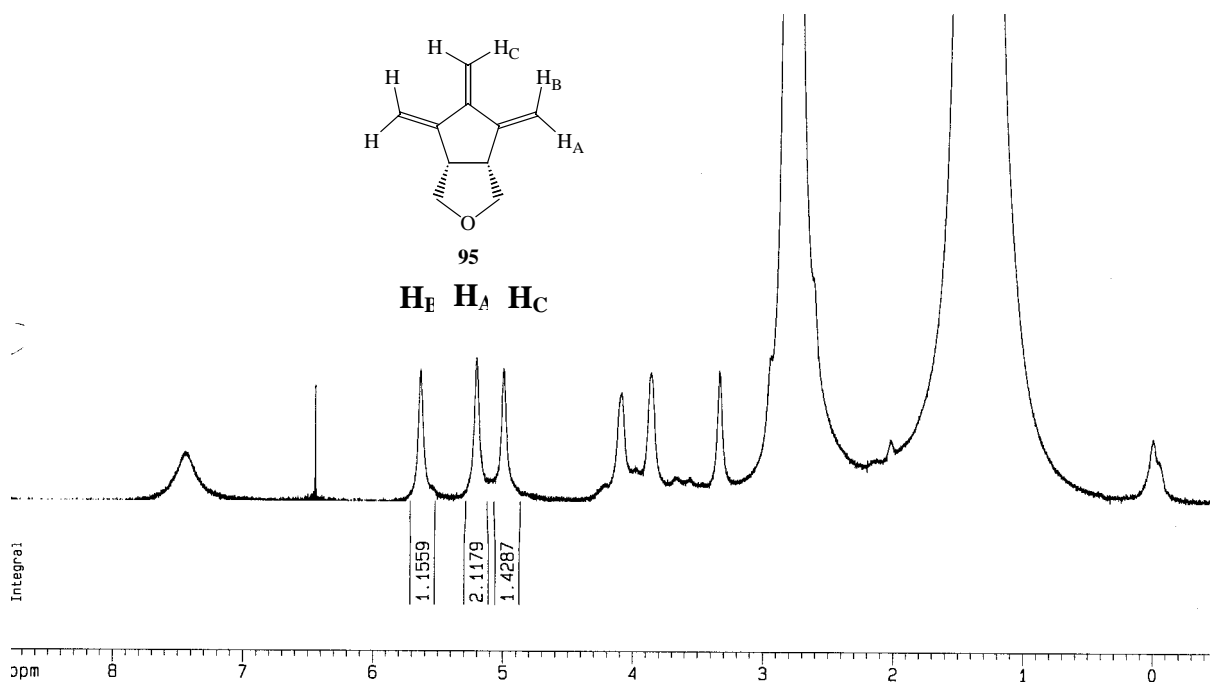
Nach 30 min Reaktionszeit:



Nach 15 h Reaktionszeit:

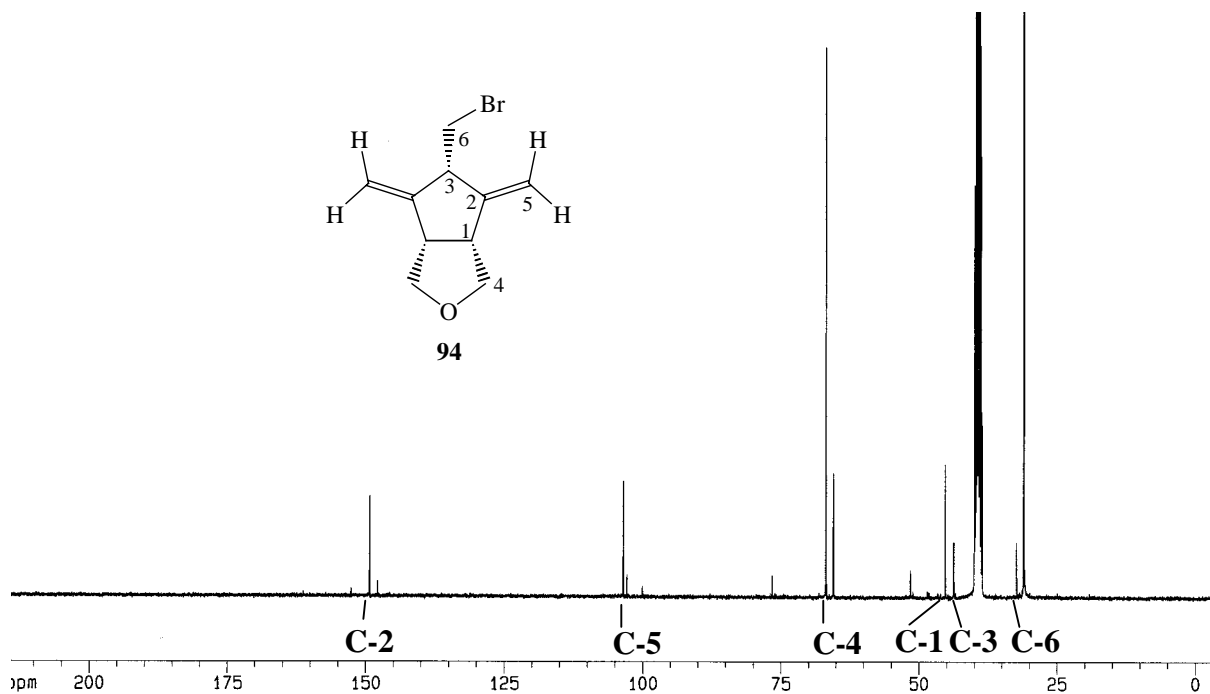


Nach 24 h Reaktionszeit und extra-KOtBu:



#### 4.2.6 $^{13}C$ NMR-Spektrum aus Versuch 3.2.9.7 (400.1 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO)

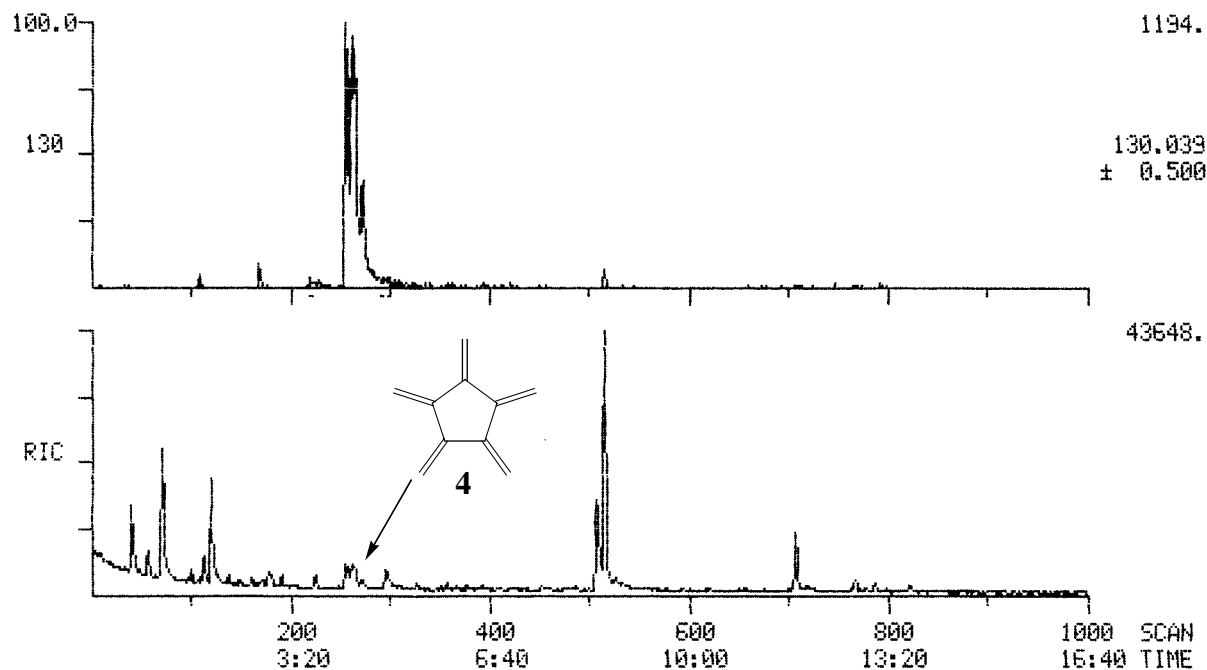
Nach 30 min Reaktionszeit (Spektrum von **94**):



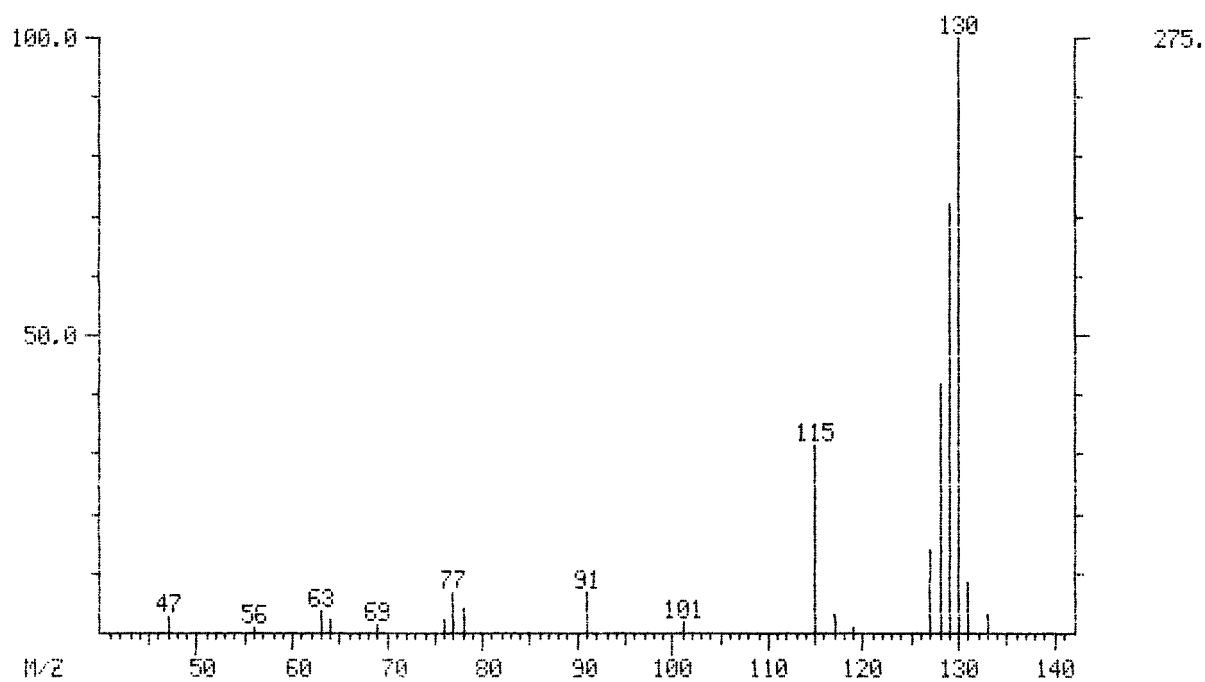
## 4.3 GC/MS-Daten

### 4.3.1 GC/MS-Daten der Pyrolyse bei 720 °C

RIC + Mass Chromatogram



Massenspektrum bei t = 4:33 min



## 5. Literatur

- [1] Für eine vollständige Übersicht siehe a) H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953-977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931-955; b) G. Maas, H. Hopf, *The Chemistry of Functional Groups*, S. Patai, Z. Rappoport, (Eds.), The Chemistry of Dienes and Polyenes, Vol. 1, J. Wiley & Sons, Chichester, **1997**, Chapter 21, 927-977; c) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Chapter 11.5, 290-320.
- [2] H. Hopff, A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 19-24.
- [3] a) A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 436-454; b) G. Zinner, *Chem. Ztg.* **1985**, *109*, 436.
- [4] E. Waltin, F. Gerson, J. N. Murrell, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 1400-1413.
- [5] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947-958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 948-960.
- [6] H. Hart, A. Teuerstein, M. Jeffares, W.-J. Hukung, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3731-3735.
- [7] J. Jullien, J. M. Pechine, F. Perez, J. J. Piade, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 611-612.
- [8] W. S. Trahanovsky, T. J. Cassady, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8197-8201.
- [9] N. Münzel, K. Kesper, A. Schweig, H. Specht, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6239-6242.
- [10] F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* P. J. Stang, F. Diederich, (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**, 443-471
- [11] a) O. Pilet, P. Vogel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1036-1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1003-1004; b) O. F. Pilet, J. L. Birbaum, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 19-34; c) F. H. Köhler, A. Steck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 165-177.
- [12] P. Vogel in *Advances in Theoretically Interesting Molecules* R. P. Thummel, (Ed.), JAI Press, Inc., Greenwich, CT, **1989**, Vol. 1, 201-355.
- [13] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, B. Engelen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C45-C51.
- [14] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, M. Jung, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 413-414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 404-405.
- [15] A. Maercker, W. Brieden, T. Schmidt, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 477-479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 477-478.



- [16] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 80-81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 84-85.
- [17] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794-1796.
- [18] R. Boese, G. Bräunlich, J.-P. Gotteland, J.-T. Hwang, C. Troll, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1100-1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 995-998.
- [19] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380-381.
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, *318*, 162-163.
- [21] a) Z. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1988**, *100*, 1633-1637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1988**, *100*, 1573-1577; b) T. Sugimoto, Y. Misaki, Y. Arai, Y. Yamamoto, Z. Yoshida, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 628-629.
- [22] E. A. Dorko, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5518-5520.
- [23] P. A. Waitkus, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 181-183.
- [24] P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6318-6327.
- [25] a) T. Bally, H. Baumgärtel, U. Büchler, E. Haselbach, W. Lohr, J. P. Maier, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 741-753; b) T. Bally, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 754-761.
- [26] G. W. Griffin, L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3398-3400.
- [27] G. W. Griffin, L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2268-2273.
- [28] T. Bally, U. Buser, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 38-45.
- [29] H. Hopf, L. Trabert, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1786-1800.
- [30] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 503-508.
- [31] A. J. Barkovich, E. S. Strauss, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8321-8322.
- [32] a) P. Schiess, M. Heitzmann, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 844-847; b) P. Schiess, M. Heitzmann, S. Rutschmann, R. Stäheli, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4569-4572.
- [33] L. G. Harruff, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2893-2894.
- [34] a) M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1058; b) M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494-8500.

- [35] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 190-211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185-206.
- [36] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1131-1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1080-1081.
- [37] T. Fukunaga, M. D. Gordon, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 611.
- [38] T. Lange, V. Gramlich, W. Amrein, F. Diederich, M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 898-901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 805-808.
- [39] T. Enomoto, T. Kawase, H. Kurata, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2693-2696.
- [40] F. Geneste, A. Moradpur, G. Dive, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5339-5343.
- [41] A. Kelch, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **1996**.
- [42] G. W. Griffin, A. F. Vellturro, K. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2725-2728.
- [43] G. W. Griffin, J. E. Basinski, A. F. Vellturro, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *2*, 13-16.
- [44] L. I. Peterson, R. B. Hager, A. F. Vellturro, G. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1018-1021.
- [45] L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, *Liebigs Ann.* **1959**, *626*, 26-34.
- [46] L. M. Tolbert, J. C. Gregory, C. P. Brock, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 548-548.
- [47] C. P. Brock, J. C. Gregory, L. M. Tolbert, *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 1063-1066.
- [48] a) H. Meister, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 533-534; b) S. Ranganathan, D. Ranganathan, R. Iyengar, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 961-964.
- [49] a) E. J. Corey, T. Ravindranatham, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4326-4327; b) S. Ranganathan, D. Ranganathan, R. Iyengar, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 961-964.
- [50] A. G. Shipov, I. A. Savost'yanova, Y. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59*, 1204-1205; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1989**, *59*, 1067-1067.
- [51] E. J. Corey, U. Koelliker, J. Neuffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1489-1490.
- [52] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 405.
- [53] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765-771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745-752.
- [54] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1746-1757.
- [55] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 188-189.
- [56] S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Hydroxyl Group, Pt. 1*, Wiley, New York, **1971**, 595-622.

- [57] J. C. Stowell, M. A. Polito, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2195-2196.
- [58] a) P. J. Kocienski, G. Cernigliaro, G. Feldstein, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 353-355; b) J. Hooz, S. S. H. Gilani, *Can. J. Chem.* **1967**, *46*, 86-87.
- [59] N. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3772-3774.
- [60] a) A. G. Anderson, Jr., F. J. Freenor, *J. Org. Chem.* **1972**, 626-630; b) M. Schwarz, J. E. Oliver, P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2410-2411; c) P. E. Sonnet, *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 21-26; d) B. König, W. Pitsch, I. Dix, P. G. Jones, *Synthesis* **1995**, 446-448.
- [61] E. J. Coulson, W. Gerrard, H. R. Hudson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2364-2369.
- [62] R. Criegee, H. Hover, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2521-2524.
- [63] C. H. DePuy, R. W. King, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 431-457.
- [64] a) W. J. Bailey, J. Economy, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1133-1136; b) W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3088-3091.
- [65] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602-615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569-582.
- [66] H. Skraup, *Monatsh. Chemie* **1893**, *14*, 474-490.
- [67] F. C. Whitmore, C. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 3809-3812.
- [68] A. de Groot, B. Evenhuis, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2214-2217.
- [69] E. Le Goff, R. B. LaCount, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 423-427.
- [70] O. Diels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 1452-1467.
- [71] O. Diels, *Liebigs Ann.* **1932**, *498*, 16-49.
- [72] J. M. Denis, R. Niamayoua, M. Vàta, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 515-518.
- [73] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698-3699.
- [74] W. E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1575-1579.
- [75] Alle Reaktionen, bei denen KO<sup>t</sup>Bu eingesetzt wurde, wurden an der Rice University, Houston, Texas, im Arbeitskreis von Prof. W. E. Billups durchgeführt.
- [76] Die B3LYP/6-311\*\*-Rechnung wurde ebenfalls an der Rice University, Houston, Texas, durchgeführt. Herrn Dr. Holger Bettinger bin ich dafür zu Dank verpflichtet.
- [77] L. Xu, G. Lin, F. Tao, U. H. Brinker, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 650-653.
- [78] R. Hässig, D. Seebach, H. Siegel, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1877-1884.
- [79] G. H. Posner, G. L. Loomis, H. S. Sawaya, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 1373-1376.
- [80] a) E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 866-867; b) D. F. Murray, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4860-4864.

- [81] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280-2286.
- [82] M. Rule, J. A. Mondo, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2209-2216.

## Lebenslauf

### **Persönliche Daten**

Vor- und Zuname: André Stefan Kelch  
Geburtsdatum/-ort: 13. Mai 1969 in Helmstedt  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

1975 - 1979: Grundschule Offleben  
1979 - 1981: Orientierungsstufe Esbeck  
1981 - 1988: Gymnasium Fallersleben  
17.05.1988: Abitur

### **Wehrdienst**

10.1988 - 12.1989: Grundwehrdienst im PzGrenBatl. 332

### **Berufsausbildung**

04.1990 - 11.1996: Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig  
18.12.1992: Diplomvorprüfung  
17.02.1995: Sachkundenachweis gem. § 5 Abs. 1 Nr. 7 der Chemikalien-Verbotsverordnung  
seit Oktober 1996: Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig  
09.11.1996: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
Thema der Diplomarbeit: Auf dem Wege zum [5]Radialen  
Betreuer: Prof. Dr. H. Hopf  
seit Dezember 1996: Anfertigung der Dissertationsarbeit am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig bei Prof. Dr. H. Hopf  
07.1997 - 01.2001: Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig (leit. Assistent im Praktikum der Organischen Chemie für Biotechnologen)  
05.2000 - 06.2000: Forschungsaufenthalt an der Rice University, Houston, Texas, bei Prof. Dr. W. E. Billups